

MARCOS ANDRÉ DO REGO SILVA

**SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE
RESÍDUOS INORGÂNICOS INDUSTRIAIS:
estudo da eficiência do processo e
evidência de mecanismos de imobilização**

Florianópolis-SC

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE
RESÍDUOS INORGÂNICOS INDUSTRIAIS:
estudo da eficiência do processo e
evidência de mecanismos de imobilização**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora:
Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

Co-orientador:
Prof. Dr. Claudemir Marcus Radetski

Florianópolis-SC

2007

MARCOS ANDRÉ DO REGO SILVA

**SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE
RESÍDUOS INORGÂNICOS INDUSTRIAIS:
estudo da eficiência do processo e
evidência de mecanismos de imobilização**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 02 de março de 2007.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra
Orientadora

Prof. Dra. Vera Frescura A. Bascunã

Prof. Dr. Claudemir Marcus Radetski
Co-orientador (UNIVALI)

Prof. Dra. Sílvia Santos
(UNIVALI)

Prof. Dr. Marco Grassi
(UFPR)

Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto
(FURB)

Prof. Dr. Luis A. dos Santos Madureira

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção que está na raiz de toda a ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está por assim dizer, morto, e tem os olhos extintos.”

(Albert Einstein)

Aos meus pais, Silvio e Irene, à minha irmã Juliana, e à Rita. Mais do que especiais, vocês representam o maior presente que a vida pôde me dar.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realizar este trabalho, bem como a todos os seus professores pela contribuição direta ou indireta na minha formação acadêmica.

À Professora Dra Marta Sierra pela orientação deste trabalho, pela constante disposição e pela confiança depositada.

Ao Professor Dr. Claudemir Radetski pela dedicada e incansável co-orientação, pelos ensinamentos transmitidos, pela amizade durante esta caminhada e pelo estimulante exemplo de versatilidade, dedicação e profissionalismo como pesquisador. E principalmente por ter me apresentado a apaixonante área da Química Ambiental, quando ainda meu professor na graduação.

Ao Professor Dr. Luís Augusto dos Santos Madureira, que quando na posição de meu primeiro orientador de iniciação científica ensinou-me os primeiros passos do maravilhoso caminho da pesquisa científica. Também pelo seu inesquecível exemplo de profissionalismo enquanto pesquisador e de impecável maestria e didática enquanto professor. E pelas sugestões para aperfeiçoar este trabalho.

A Professora Dra Vera Frescura, que foi minha orientadora de mestrado e que sempre que possível contribuía com sugestões e comentários para a realização e aperfeiçoamento deste trabalho. Pelo seu profissionalismo, simpatia e amizade.

Ao Relator deste trabalho e integrante da banca avaliadora Prof. Dr. Marco Grassi pelas valiosas sugestões.

Aos professores Silvia Santos e Edésio Luiz Simionatto, participantes da banca avaliadora, pelas valiosas sugestões.

Aos secretários da Pós-Graduação em Química Graça e Jadir.

À todos os colegas da Universidade e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Deus por todas as coisas. Pelas boas que me motivaram e pelas não tão boas que permitiram o meu fortalecimento.

RESUMO

SILVA, Marcos André do Rego. **Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais**: estudo da eficiência do processo e evidência de mecanismos de imobilização. 2007. 110f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

As opções de tratamento para os resíduos sólidos industriais são bastante escassas, o que acaba estimulando a destinação inadequada dessas misturas complexas. Uma opção interessante para o destino desses resíduos é o processo de solidificação/estabilização (s/e) que tem como objetivo: (i) reduzir a mobilidade dos metais através da imobilização físico-química (ii) melhorar as características físicas por meio da solidificação do resíduo e (iii) diminuir a superfície de exposição para evitar a lixiviação dos constituintes do resíduo. Nesta tese, um processo de solidificação/estabilização de duas etapas foi proposto para tratar cinco lodos industriais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo s/e para imobilizar os metais perigosos, bem como estudar o mecanismo de imobilização usando os resultados das análises químicas. A classificação desses lodos foi realizada por meio de testes de lixiviação e solubilização de acordo com a legislação brasileira. Foi possível evidenciar que os testes de lixiviação e solubilização foram insuficientes para classificar o potencial perigoso do lodo industrial sob os aspectos químicos e ambientais. A comparação das frações sólidas, lixiviadas e solubilizadas dos lodos na forma bruta, pré-tratada e tratada permitiu concluir que o principal mecanismo de imobilização para o resíduo tratado foi o da formação de silicato de cálcio não solúvel, conforme demonstrado para o íon chumbo. Para o pré-tratamento s/e, outro mecanismo além da formação de sais insolúveis, está envolvido, possivelmente a formação de sais de Pb e Ca e alguns silicatos metálicos. De acordo com as análises químicas, o resíduo tratado é seguro o bastante para ser usado em aplicações ambientais, como lajota para pavimentações. Dessa forma, devido ao baixo custo deste tratamento juntamente com a possibilidade do uso benéfico do material imobilizado, este tipo de tratamento parece oferecer uma maneira promissora de melhoria na qualidade ambiental. É preciso ressaltar que mais pesquisas são necessárias para obter um melhor entendimento dos efeitos da incorporação do resíduo em um produto a base de cimento.

Palavras-chave: solidificação e estabilização; resíduos sólidos; metais tóxicos.

ABSTRACT

Treatment options for solid industrial waste are very scarce, which stimulate unsuitable destination for these complex mixtures. An interesting option for these waste destination is the stabilization/solidification (s/s) process which intends (i) to reduce metal mobility by physico-chemical immobilization (ii) to improve physical characteristics by means of waste solidification, and (iii) to decrease exposition surface of waste to avoid leaching of waste constituents. In this study, a proposed two-step stabilization/solidification process was used to treat 5 industrial wastes. The goal of this work was to assess the efficacy of s/s process to immobilize dangerous metals, as well as to investigate immobilization mechanisms using chemical analysis. Thus, the waste classification of these sludges were carried out by means of leachability and solubility tests according to the Brazilian legislation. It was clear that leaching and solubility tests were insufficient to classify the dangerous potential of industrial wastes under chemical and environmental aspects. Comparison of solid, leachable and soluble fraction of raw, pre-treated and treated industrial waste allow to conclude that non-soluble silicate formation is the principal mechanism of immobilization to the treated waste, as demonstrated to lead ions. For the s/s pre-treatment, other mechanisms than non-soluble hydroxide formation is implicated, probably through the formation of non-soluble salts of Pb and Ca as well as some metal silicates. According to chemical analysis, the treated waste is safe enough to be used in environmental applications, like roadbeds. Thus, due to the relatively low cost of this sequential treatment coupled with the possibility for the beneficial use of the immobilized material, this type of industrial sludge treatment appears to offer a promising way to improve environmental quality. It should be noted that more research is necessary to gain a better understanding of the effects of waste incorporation into a cement product.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possibilidades de tratamento e disposição de resíduos industriais.	24
Figura 2 - Principais produtos da hidratação do cimento.....	32
Figura 3 - Modelo do gel para hidratação do cimento.....	34
Figura 4 - Modelo do cristal para hidratação do cimento.....	35
Figura 5 - Fotografia dos resíduos brutos na forma originariamente obtidos:	48
Figura 6 - Fluxograma do processo de pré-tratamento ou estabilização.....	50
Figura 7 - Fluxograma do processo de tratamento ou solidificação.....	51
Figura 8 - Mistura do resíduo tratado sendo acomodada nos moldes.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade.....	21
Tabela 2 - Exemplos de indústria ou processo e natureza dos resíduos gerados	22
Tabela 3 - Valores de pK_s para alguns sais precipitados de As e Se.....	41
Tabela 4 - Classificação da periculosidade segundo a identificação do processo produtivo dos resíduos brutos	56
Tabela 5 - Caracterização química da fração sólida dos resíduos brutos	57
Tabela 6 - Teor percentual de umidade das amostras	58
Tabela 7 - Ensaio de lixiviação para o resíduo galvânico.....	60
Tabela 8 - Ensaio de solubilização para o resíduo galvânico.....	61
Tabela 9 - Ensaio de lixiviação para o resíduo metalúrgico	61
Tabela 10 - Ensaio de solubilização para o resíduo metalúrgico	62
Tabela 11 - Ensaio de lixiviação para o resíduo têxtil 1.....	62
Tabela 12 - Ensaio de solubilização para o resíduo têxtil 1.....	63
Tabela 13 - Ensaio de lixiviação para o resíduo têxtil 2	63
Tabela 14 - Ensaio de solubilização para o resíduo têxtil 2.....	64
Tabela 15 - Ensaio de lixiviação para o resíduo automotivo	64
Tabela 16 - Ensaio de solubilização para o resíduo automotivo	65
Tabela 17 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida.....	66
Tabela 18 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida.....	66
Tabela 19 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida.....	67
Tabela 20 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida.....	67
Tabela 21 - Classificação do resíduo bruto com base.....	68
Tabela 22 - Comparação das concentrações de Al nos solubilizados	77
Tabela 23 - Concentração de Pb na fração sólida dos resíduos brutos, em mg/kg ..	83
Tabela 24 - Percentual de imobilização do chumbo nas amostras	84
Tabela 25 - Concentração de cálcio, em mg/kg,	87
Tabela 26 - Percentual de imobilização de Ca na fração sólida.....	88
Tabela 27 - Caracterização da cal usada no processo	102
Tabela 28 - Caracterização da argila usada no processo	103
Tabela 29 - Caracterização do cimento usado no processo.....	104

Tabela 30 - Caracterização da areia usada no processo	105
Tabela 31 - Caracterização de um bloco comercial	106

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
S/E	- Solidificação e Estabilização
U.S.EPA	- Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental “United States Environmental Protection Agency”
CSH	- Silicato de cálcio hidratado “Calcium Silicate Hydrate”
CH	- Hidróxido de cálcio “Calcium Hydroxide”
CAH	- Aluminato de cálcio hidratado “Calcium Aluminate Hydrate”
PCB	- Bifenilas policloradas (Polichlorinated Biphenils)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.3 JUSTIFICATIVA	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 GESTÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	20
3.1.1 Classificação de resíduos sólidos industriais.....	21
3.1.2 Tratamento de resíduos sólidos industriais	23
3.2 FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE RESÍDUOS.....	25
3.2.1 Origens da solidificação/estabilização de resíduos.....	25
3.2.2 A utilização atual da S/E	27
3.2.3 Definições	28
3.2.4 Classificação dos processos S/E.....	28
3.3 PROCESSOS S/E COM BASE EM CIMENTO PORTLAND: ASPECTOS QUÍMICOS	29
3.3.1 O modelo do gel para hidratação do cimento.....	33
3.3.2 O modelo do cristal para hidratação do cimento	34
3.4 PROCESSOS S/E ENVOLVENDO MATERIAIS POZOLÂNICOS	35
3.5 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA S/E DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	36
3.5.1 Mecanismos físicos.....	37
3.5.2 Mecanismos químicos	38
3.5.3 Mecanismos envolvidos na lixiviação	43
3.6 ESTUDOS QUÍMICOS SOBRE A AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS S/E	44
3.6.1 Estudos de lixiviação.....	45
3.6.2 Análise química da fração sólida da matriz tratada	46

4 MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS	48
4.1.1 Classificação e caracterização dos resíduos brutos	49
4.2 PROCESSAMENTO DOS RESÍDUOS BRUTOS POR SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO	49
4.2.1 Pré-tratamento (Estabilização).....	50
4.2.2 Tratamento (Solidificação)	51
4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	51
4.3.1 Teste de lixiviação.....	51
4.3.2 Teste de solubilização	52
4.3.3 Determinação dos elementos nos extratos lixiviados e solubilizados.....	52
4.3.4 Determinação dos elementos na fração sólida dos resíduos	53
4.3.5 Determinação do teor de umidade das amostras.....	54
4.4 CÁLCULO DO EFEITO DA ADIÇÃO E DILUIÇÃO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO TEÓRICA	54
5 RESULTADOS.....	56
5.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS	56
5.1.1 Caracterização química	57
5.1.2 Determinação do teor de umidade.....	58
5.2 OBTENÇÃO DO RESÍDUO PRÉ-TRATADO	58
5.3 OBTENÇÃO DO RESÍDUO TRATADO.....	59
5.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	59
5.4.1 Resíduo galvânico.....	60
5.4.2 Resíduo metalúrgico	61
5.4.3 Resíduo têxtil 1	62
5.4.4 Resíduo têxtil 2.....	63
5.4.5 Resíduo automotivo	64
5.5 DETERMINAÇÕES DE Ca E Pb NAS FRAÇÕES SÓLIDAS DOS RESÍDUOS BRUTOS, PRÉ-TRATADOS E TRATADOS	65
5.5.1 Resíduo galvânico.....	66
5.5.2 Resíduo metalúrgico	66
5.5.3 Resíduo têxtil 1	66
5.5.4 Resíduo automotivo	67

6 DISCUSSÃO	68
6.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS	68
6.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	69
6.2.1 Sobre os resultados para os resíduos na forma bruta	70
6.2.2 Sobre os resultados para os resíduos na forma PRÉ-TRATADA.....	72
6.2.3 Sobre os resultados para os resíduos na forma TRATADA	76
6.3 INDICATIVO DA OCORRÊNCIA DE MECANISMO DE IMOBILIZAÇÃO POR MEIO DOS RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE Pb E Ca NA FRAÇÃO SÓLIDA DOS RESÍDUOS	80
6.3.1 Considerações gerais	80
6.3.2 Evidência dos mecanismos de imobilização do Pb	83
6.3.3 Evidência da formação de fases minerais insolúveis	86
7 CONCLUSÕES	91
8 PERSPECTIVAS.....	94
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
10 APÊNDICE	102
10.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS USADOS NO PROCESSO S/E - CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA E DOS EXTRATOS LÍQUIDOS OBTIDOS DOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO ...	102
10.2 ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE UM BLOCO COMERCIAL .	106

1 INTRODUÇÃO

Proteger o meio ambiente de substâncias poluentes associadas a geração e destino de resíduos industriais perigosos é uma importante tarefa de indiscutível urgência que tem chamado a atenção de pesquisadores e de toda a sociedade.

Os resíduos industriais perigosos são constituídos de substâncias orgânicas, inorgânicas ou de mistura delas. Em particular, os resíduos que possuem substâncias inorgânicas merecem uma grande atenção no que diz respeito a possibilidade de conterem espécies metálicas de interesse ambiental em sua composição. A grande preocupação com essas espécies é que a sua liberação na natureza pode gerar diversos problemas ambientais devido a sua resistência à biodegradação (KAEWSARN e YU, 2001, YAN e VIRAGHAVAN, 2001, BANSAL, 1996). Elas podem se acumular na cadeia alimentar, representando assim um perigo considerável não só aos diferentes ecossistemas, mas também à saúde humana (BAKKALOGLU *et al*, 1998; YETIS *et al*, 1998). Por isso há a necessidade de uma correta gestão desses resíduos, a qual deve contemplar ações de quantificação, classificação, caracterização, propostas de tratamento e destino adequado.

No Brasil, algumas indústrias realizam programas internos para o gerenciamento de seus resíduos. Entre as ações adotadas, algumas indústrias quando possível, fazem uso da reciclagem dos seus resíduos sólidos, pois a segregação do material, ainda na fonte geradora, diminui o volume total de resíduos, reduz os gastos operacionais e, em alguns casos, pode até gerar uma nova receita para a indústria.

A incineração de resíduos sólidos industriais é uma outra alternativa para a redução do seu volume, sendo bastante discutida, já que a má operação dos incineradores pode ser uma nova fonte de poluição atmosférica.

A disposição de resíduos em aterros industriais também é uma alternativa utilizada por alguns geradores de resíduos. Contudo é importante ressaltar que os aterros industriais precisam ser construídos e operados com grande segurança, para que não ocorra contato do material com o solo ou percolação de líquidos para o aquífero livre. Infelizmente, segundo o levantamento feito em 2002 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas, o IBGE, cerca de 97% (5.398) dos municípios brasileiros não possuem aterro industrial dentro de seus limites territoriais. Uma

parte importante (69%) deles declarou não produzir resíduos tóxicos em quantidade significativa, mas 30% (1.682 municípios) asseguraram que geram resíduos em quantidade significativa e não possuem aterro industrial. Ainda nesse levantamento, verificou-se descaso com resíduos tóxicos, principalmente nos municípios mais populosos (com mais de 100 mil habitantes): dos 1.682 que não possuem aterro industrial e produzem resíduos perigosos em quantidade significativa, mais de 80% (1.406) estão nas regiões Nordeste, Sudeste e Sul. Quanto ao destino deste lixo, 162 (10%) municípios declararam enviar o material tóxico para aterro em outra cidade, e dos 1.520 restantes, 37% depositam detritos tóxicos em vazadouro a céu aberto no próprio território. Entre os municípios médios, de 20 mil a 100 mil habitantes, 73% (um total de 324 municípios) destinam resíduos tóxicos a lixões dentro de seus limites. Enquanto o vazadouro a céu aberto (ou lixão) no próprio município é a destinação mais freqüente de resíduos tóxicos entre os municípios do Norte (68%), Nordeste (57%) e Centro-Oeste (44%), o destino não especificado é mais comum nos municípios do Sul (45%) e Sudeste (33%). É possível que esta elevada proporção de municípios que não especificam os destinos dos resíduos tóxicos deva-se à desinformação ou à falta de um plano de gestão de resíduos, uma vez que a destinação de resíduos é responsabilidade do gerador, conforme a Lei 6938/81 (IBGE, 2002).

No que se refere aos resíduos contendo metais pesados, a natureza não degradável dos metais faz com que os tratamentos para esses resíduos sejam limitados, baseando-se geralmente em métodos de separação e concentração do metal (CATHERINE *et al*, 2001); para o seu reaproveitamento ou para a sua disposição segura em áreas adequadas.

Uma tecnologia bastante utilizada para esses resíduos é a chamada Solidificação/Estabilização (S/E), um termo que se refere a uma categoria de processos de tratamento de resíduos que tem como finalidades principais: (i) reduzir a mobilidade do contaminante pela sua imobilização química e/ou física, (ii) melhorar as características físicas e de manipulação do resíduo através da produção de um sólido sem líquidos livres e (iii) diminuir a área superficial de exposição através da qual a perda de contaminantes pode ocorrer (FITCH e CHEESMAN, 2003; CONNER e HOFFNER, 1998a).

A solidificação/estabilização foi usada nos anos 50 para tratar resíduos nucleares e a partir dos anos 70 para tratar uma grande variedade de resíduos

(CONNER, 1990). Desde então ela tem sido usada para tratar tanto os resíduos industriais que vem sendo produzidos em larga escala, como também solos e sedimentos contaminados em consequência da disposição irregular de resíduos. A agência norte americana de proteção ambiental, U.S. EPA, tem se referido a essa tecnologia como sendo “a melhor tecnologia disponível comprovada” regularizada para 57 tipos de resíduos nos Estados Unidos (SHI e SPENCE, 2004).

Tanto a viabilidade técnica como a viabilidade econômica são tidas como os principais atrativos desses processos. Isto porque os materiais e equipamentos utilizados são basicamente os mesmos dos processos de construção civil, e, portanto facilmente disponíveis. Do ponto de vista econômico, a S/E com base em cimento é considerada vantajosa quando comparada a outras tecnologias disponíveis, sendo que o seu produto final pode, em muitos casos, ser comercializado, diminuindo assim ainda mais os custos do processo (SHI e SPENCE, 2004; CONNER e HOEFFNER, 1998a).

Apesar da demonstração da viabilidade e eficiência do processo para vários resíduos industriais, principalmente nos Estados Unidos, a exata natureza dos mecanismos de imobilização dos contaminantes nesses processos não é bem conhecida. Embora existam alguns trabalhos esclarecendo alguns desses mecanismos, geralmente a maior parte deles é realizada com a S/E de soluções de contaminantes preparadas em laboratório e então os resultados são extrapolados para resíduos reais, o que demonstra que para esses últimos ainda existe uma grande carência das bases científicas do processo.

Uma outra carência da área, além da falta de conhecimento dos mecanismos envolvidos, é em relação a comprovação da eficiência real do processo. Isso porque como são feitas adições de quantidades consideráveis dos ingredientes durante o processo, o que, portanto gera uma diluição do resíduo, se não forem feitas as devidas considerações e ajustes quantitativos, não se pode afirmar que a eficiência de um determinado processo se deva a imobilização do contaminante. Nesse sentido, alguns autores chegam a afirmar que muitos dos trabalhos demonstrando a eficiência de processos S/E, não passam na verdade de simples processos de diluição (ANDRÉS *et al*, 1998).

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar a eficiência e os mecanismos de imobilização de metais em um processo de solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais com base em cimento Portland.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Propor um pré-tratamento dos resíduos para facilitar o manuseio dos mesmos.

Imobilizar os metais tóxicos presentes em cinco tipos de resíduos inorgânicos industriais, por meio de um processo de solidificação e estabilização com base em cimento Portland.

Verificar a ocorrência dos mecanismos de imobilização dos metais, em particular do Pb nas matrizes obtidas nas etapas de pré-tratamento e tratamento.

Avaliar a eficiência do processo S/E em estudo, por meio de testes de lixiviação e solubilização dos resíduos brutos e processados.

2.3 JUSTIFICATIVA

Apesar da extensiva aplicação e consideráveis pesquisas sobre a S/E, ainda existem muitos aspectos e particularidades dessa tecnologia que continuam mal compreendidos e carentes de estudos. Um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na S/E, das interferências químicas no processo, do comportamento do resíduo tratado sob lixiviação, da efetividade dos mecanismos de imobilização, bem como do desempenho a longo prazo do material tratado e suas interações com o ambiente, são apenas alguns exemplos de aspectos que continuam carentes de

estudos e que têm despertado a atenção de um número crescente de pesquisadores de diversas áreas.

Considerando a produtividade crescente e inovadora do mundo industrializado, não é difícil concluir que a conseqüente produção de resíduos associada a esta produtividade abre caminho para a geração de resíduos em maiores quantidades e também em diferentes complexidades. Além da necessidade da formação de recursos humanos habilitados à utilização e divulgação segura de conhecimentos comprovadamente eficazes para a gestão desses resíduos, há a necessidade de preparo de recursos humanos que tenham capacidade também de gerenciar os resíduos existentes hoje e que já foram tratados no passado, mas que devido a indestrutibilidade ou recalcitrância dos mesmos; continuam e continuarão sendo motivos de atenção por parte de especialistas. Como exemplos desses resíduos destacam-se principalmente os rejeitos contendo metais pesados de origem industrial e dos processos da mineração e os resíduos contendo rejeitos radioativos dos processos nucleares. Deve-se também destacar que um mesmo conhecimento sobre gestão de resíduos aplicado na prevenção da contaminação ambiental, pode também ser utilizado na recuperação de áreas que já tenham sido contaminadas. Esta tem sido uma tendência atual na utilização dos processos de solidificação e estabilização.

É justamente pensando em produzir uma parcela de contribuição para suprir as carências científicas da área de gestão de resíduos, em particular nos aspectos referentes à química, e também em contribuir com a sociedade através da formação de recurso humano especializado, que se justifica a realização do presente trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GESTÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Compreende-se por gestão ou gerenciamento de resíduos todas as ações de administração de resíduos, passando pela sua quantificação, classificação, caracterização, propostas de tratamento, valorização e identificação de novos rumos para a pesquisa, representados pela busca de processos de tratamento e valorização, estudos de viabilidade para locais de estocagem seguros e de acordo com as normas de segurança existentes, organização do sistema de transportes de resíduos e estabelecimento de planilhas de custos.

Na década de 1980 a idéia de gerenciamento dos resíduos ainda não era uma prática que recebia muita atenção. Como consequência, a disposição inadequada de resíduos levou a poluição das águas e à contaminação dos solos, afetando a saúde humana e o meio ambiente. Em diversos países, locais contendo resíduos industriais abandonados são ainda hoje fontes de grandes problemas ambientais.

Muitos países industrializados possuem hoje uma série de leis e regulamentações para a gestão de resíduos industriais. A essência dessas regulamentações é caracterizada por uma definição geral do que se entende por “resíduos sólidos” ou “resíduos perigosos” e/ou uma listagem de resíduos que são considerados perigosos, usando critérios tais como a origem do resíduo, a presença de substâncias ou compostos tóxicos, suas propriedades químicas e seu comportamento perante diferentes tipos de testes padronizados (LORA, 2000).

Neste trabalho adota-se a definição de resíduos sólidos conforme a NBR 10.004/2004 onde define-se resíduos sólidos como:

Todos os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídas nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (ABNT, 2004a).

Em alguns países as leis também estabelecem regras para as operações de tratamento e estocagem de resíduos, para as instalações de aterros (no Brasil, a NBR 10157, de 1987) e para sua disposição. Porém é preciso ainda o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de resíduos e programas de treinamentos eficientes, para que as práticas inadequadas de gerenciamento de resíduos possam ser abolidas (LORA, 2000).

3.1.1 Classificação de resíduos sólidos industriais

As ações reguladoras para o controle dos resíduos sólidos têm sido, normalmente, dirigidas ao estabelecimento de critérios para o seu manuseio e disposição, e por esse motivo, a sua classificação segundo sua periculosidade, é uma etapa primordial nos trabalhos com esse tipo de resíduo.

No Brasil, para padronizar a classificação dos resíduos, a ABNT através da norma NBR 10004:2004, propôs um conjunto de procedimentos (ABNT, 2004a). Pela NBR 10.004:2004, os resíduos sólidos são classificados em três classes, conforme tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade

Tipo	Características
Classe I - Perigoso	Resíduos ou misturas de resíduos que apresentam risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, risco ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. Possuem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II a - Não-perigoso e não-inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não se enquadram na classe I ou na classe II-b. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Classe II b - Não-perigoso e inerte	Resíduos ou misturas de resíduos que não têm nenhum dos seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de águas.

Fonte: (ABNT, 2004a).

De acordo com essa a norma, a classificação pode se dar por duas principais maneiras: (i) por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização, identificação da composição e características químicas e (ii) da identificação da natureza do processo industrial do resíduo. Assim, sabe-se que mesmo sem a realização de testes específicos, a origem do resíduo é capaz de revelar a sua periculosidade. A tabela 2 ilustra alguns exemplos de processos industriais que geram resíduos com potencial tóxico conhecido.

Tabela 2 – Exemplos de indústria ou processo e natureza dos resíduos gerados

INDÚSTRIA OU PROCESSO	NATUREZA DO RESÍDUO
Refino de óleo vegetal.	Lodos de purificação embebidos em óleo.
Fábrica de polpa de papel.	Celulose, lignina, açúcares redutores, etc.
Pesticidas.	Embalagens podem conter 1,5% de material tóxico ativo.
Tinta látex.	Lodos de tintas, solventes residuais, etc.
Produtos químicos farmacêuticos.	Solventes residuais.
Pneus.	Resíduos de borracha.
Produção de coque metalúrgico.	Condensados e lodos com Cr, Cu, Pb, Zn e óleos.
Alto-forno.	Escórias (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Pó (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Lodos (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn).
Fundição de aço.	Escória, pó, materiais refratários. Areia. Lodos.
Eletro galvanização com cobre.	Cobre nos lodos do sistema de tratamento do efluente.
Eletro galvanização com níquel.	Níquel nos lodos do sistema de tratamento do efluente.
Eletro galvanização com cromo.	Cromo nos lodos do sistema de tratamento do efluente.
Eletro galvanização com zinco.	Zinco nos lodos do sistema de tratamento do efluente.

Fonte: adaptado de (LORA, 2000).

3.1.2 Tratamento de resíduos sólidos industriais

O termo tratamento de resíduos é aplicado a qualquer processo que altere as características, composição ou propriedades do resíduo, procurando conseguir a sua destruição ou tornar menos impactante sua disposição final (LORA, 2000).

Os métodos de tratamentos de resíduos podem envolver uma ou mais das seguintes formas de processamento: (i) Conversão dos constituintes agressivos em formas insolúveis ou menos perigosas; (ii) destruição química dos produtos indesejáveis; (iii) separação dos constituintes perigosos da massa de resíduos, com a conseqüente redução do volume a ser disposto; (iv) alteração da estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente.

Atualmente são conhecidos inúmeros processos de tratamento de resíduos industriais que podem ser agrupados em três grandes classes: (i) processos de tratamento físicos; (ii) processos de tratamento químicos e (iii) processos de tratamento biológicos.

Entre esses processos, alguns dos mais conhecidos são a incineração (tratamento químico), por constituir-se num processo de destruição e único recomendado para muitos resíduos; o encapsulamento (tratamento físico), muito útil para a disposição de resíduos em aterros e o *landfarming* (tratamento biológico através da disposição do resíduo no solo) que, devido as condições climáticas e características geográficas do Brasil e alguns procedimentos técnicos como a impermeabilização do solo, tornam esse método viável para a degradação de borras oleosas de fundo de tanque de armazenamento de derivados de petróleo. Na figura 1 são apresentadas algumas possibilidades para o tratamento e disposição final de diferentes resíduos industriais (LORA, 2000).

A incineração pode ser adotada para alguns resíduos orgânicos, tais como hidrocarbonetos, alcatrões e solventes usados. Ela permite reduzir o volume dos resíduos, destruir os compostos orgânicos tóxicos e algumas vezes gerar energia. Embora bem sucedida para muitos casos, a incineração tem dois grandes inconvenientes: (i) a má operação dos incineradores pode ser uma nova fonte de poluição atmosférica e (ii) ela requer o tratamento das cinzas e escórias tóxicas produzidas.

Os processos de redução de toxicidade como a precipitação, a neutralização e a oxidação, dentre outros, são mais usados para resíduos líquidos minerais. Esses procedimentos reduzem a toxicidade dos resíduos, mas podem levar à produção de grandes quantidades de lodos nas estações de tratamento de efluentes, os quais por sua vez podem ser classificados como resíduo perigoso.

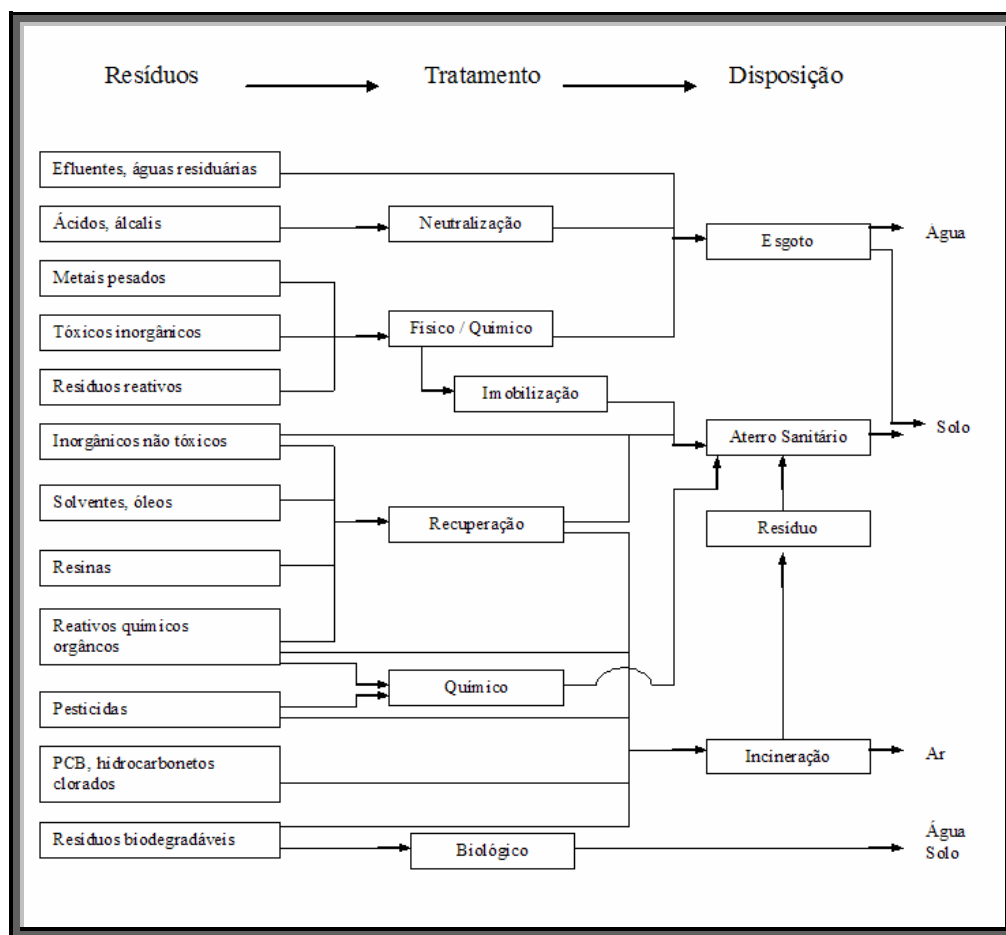


Figura 1 - Possibilidades de tratamento e disposição de resíduos industriais.
Fonte: (LORA, 2000).

Uma importante tecnologia vem sendo aplicada para melhorar o manuseio e diminuir a periculosidade de lamas de resíduos classificados como perigosos. Trata-se da Solidificação e Estabilização (S/E) de resíduos, uma tecnologia que apresenta diferentes variações e que nas últimas décadas têm apresentado uma grande versatilidade por ser aplicável a resíduos de diferentes características e origens.

Essa tecnologia é o tema central desse trabalho, no que se refere a sua aplicação e avaliação de sua eficiência, do ponto de vista químico, sendo apresentada com mais detalhes a partir do próximo item.

3.2 FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO (S/E) DE RESÍDUOS

Os processos S/E constituem uma importante opção de tratamento para os quais os outros tratamentos apresentam limitações técnicas e/ou econômicas. Estes processos de S/E também são capazes de tratar as frações resultantes dos outros processos, por exemplo, lodos resultantes de estações de tratamentos ou de lagoas de sedimentação, e cinzas tóxicas resultantes da incineração. Desta forma os processos S/E constituem, inegavelmente, uma importante área das tecnologias ambientais, tendo sido por diversas vezes considerada, em muitos relatórios governamentais e publicações científicas, como a “melhor tecnologia disponível comprovada” (SHI e SPENCE, 2004).

3.2.1 Origens da solidificação/estabilização de resíduos

Com poucas exceções, a história da S/E para uso em resíduos perigosos da indústria data somente de 1970. Entretanto as raízes da maioria dos atuais processos S/E encontra-se em quatro áreas principais de tecnologia que já eram praticadas bem antes. Estas áreas são: (i) a solidificação e disposição de resíduos radioativos; (ii) a estabilização do material escavado das minas e os seus rejeitos; (iii) a estabilização dos solos instáveis, controlando a infiltração para fins de construção e (iv) o uso de resíduos sólidos para construção de base para estradas e áreas de loteamento (CONNER e HOEFFNER, 1998b).

De todas estas, somente a solidificação e disposição de resíduos radioativos é um processo S/E de acordo com conceitos usuais, por isso é correto afirmar que a origem de muitos processos S/E modernos vem da área da solidificação de resíduos

radioativos dos processos nucleares, que teve início em 1950 (CONNER e HOEFFNER, 1998b).

É provável que o cimento Portland, cal, cinza pulverizada e outros reagentes para a S/E tenham sido usados por muitos geradores de resíduos e operadores de áreas de disposição de resíduos antes de 1970; mas pouca documentação foi feita sobre estas práticas, provavelmente porque não havia qualquer avaliação das características químicas do material solidificado.

Os processos de S/E com cal/cinza volante foram primeiramente usados pouco antes de 1970 para tratar alguns resíduos concentrados produzidos na indústria do aço. A cal neutralizava o conteúdo ácido e a cinza volante, o solo, ou o cimento Portland era então adicionado para produzir um sólido que poderia ser facilmente disposto em aterros. Muito pouco controle era exercido em tais processos, e o tratamento era geralmente feito em batelada com nenhuma formulação fixa e com um processo de mistura ineficiente. A única finalidade do tratamento era mudar a forma física e neutralizar ácidos fortes de forma que os aterros pudessem receber o resíduo. Mais tarde, os operadores desses sistemas aprenderam que era possível incorporar outros tipos de resíduos, tais como lodos de óleos da refinaria de petróleo, em sistemas cal/cinza pulverizada e ainda produzir um sólido com propriedades físicas razoáveis. Enquanto as misturas de resíduos que eram solidificados se tornavam mais complexas, e o sólido produzido mais potencialmente perigoso, ainda não havia exigências referentes à necessidade de testes para a avaliação da qualidade do produto final obtido (BRINK, 1972).

A partir da década de 70 uma considerável quantidade de resíduos começou a ser solidificada. Somente a empresa Chemfix solidificou mais de 100 milhões de galões de lodo entre 1970 e 1976 nos Estados Unidos. (CONNER, 1998b). No Japão há registros de que em 1974 cerca de 47 mil toneladas de lodo contendo mercúrio foram sujeitas a solidificação com concreto antes de serem descartados no oceano (BULLETIN ENVIRON, 1976). Nesta época, tanto nos Estados Unidos como em outros países existiam poucas leis referentes a disposição de resíduos.

Em 1985, já com algumas regulamentações federais em aplicação nos Estados Unidos, o U.S. EPA começou a conduzir pesquisas sobre a S/E, não somente nos seus laboratórios, mas também em centros acadêmicos de excelência. Neste período muitas empresas de disposição de resíduos sólidos começaram a demonstrar interesse nas tecnologias de tratamento de resíduos perigosos, incluindo

a S/E, e um bom número de vendedores apareceu em cena oferecendo processos, produtos químicos e serviços. Enquanto um considerável desenvolvimento técnico veio sendo feito pelos vendedores, já antes de 1980, poucos detalhes técnicos foram publicados e a maioria destes, pode ser encontrado na literatura dos registros de marcas e patentes. Os vendedores, compreensivelmente, relutavam em compartilhar seus conhecimentos com o governo, com a academia e com os novos concorrentes. Até certo ponto, este sentimento persiste ainda hoje. Agora que a tecnologia S/E se tornou um segmento aceito, embora pouco compreendido, da área de gestão de resíduos perigosos, ela tem atraído a atenção de pesquisadores de universidades, do governo e das empresas. Somente nos últimos anos é que a atenção tem sido voltada para as bases científicas dos processos da S/E, referentes aos mecanismos, aplicações, inovações e limitações (CONNER, 1998b).

3.2.2 A utilização atual da S/E

A tecnologia da Solidificação e Estabilização de resíduos tem sido utilizada na prática em larga escala nos EUA, para tratamento de resíduos contendo componentes orgânicos halogenados (voláteis e semi-voláteis), PCBs e metais. No relatório editado pela agência norte-americana de proteção ao meio ambiente, a U.S. EPA (EPA, 2001) observa-se que dos 166 projetos financiados pelo governo norte americano para descontaminar áreas poluídas por metais, 155 (93,4%) utilizam o processo de S/E, e restante utiliza tecnologias como incineração, biorremediação, separação física e vitrificação.

Desse mesmo relatório é possível comparar o número de projetos aprovados para o tratamento de áreas contaminadas por diferentes tipos de substâncias químicas, conforme os diferentes tipos de tecnologias de tratamento.

Já no Brasil, o levantamento de dados referentes ao uso da tecnologia da Solidificação e Estabilização é uma tarefa bastante difícil. O país não dispõe sequer de um sistema de um inventário fiel e abrangente em relação às quantidades do resíduo industrial produzido nacionalmente, que dirá de informações precisas do seu destino. Algumas estimativas podem ser encontradas nos relatórios da Associação Brasileira das Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos

Especiais, ABETRE (ABETRE, 2002), mas por não se tratarem de dados representativos, não foram aqui reproduzidos.

3.2.3 Definições

Para facilitar a compreensão do presente trabalho, torna-se importante adotar uma definição de “processo S/E”, a qual servirá de referência durante todo o trabalho. As definições aqui adotadas são as mesmas utilizadas pelo EPA (1988) e são apresentadas a seguir.

O termo Estabilização refere-se as técnicas que reduzem o potencial perigoso de um resíduo pela conversão do contaminante em suas formas menos solúveis, menos móveis ou menos tóxicas. A natureza física e as características de manejo não são necessariamente alteradas pela Estabilização.

Já a Solidificação se refere as técnicas que encapsulam o resíduo em um sólido monolítico de alta integridade estrutural. A encapsulação pode ser de partículas pequenas do resíduo (microencapsulação) ou de um grande bloco ou container de resíduo (macroencapsulação). A Solidificação não necessariamente envolve uma interação química entre o resíduo e os reagentes solidificantes (agentes ligantes), mas pode ligar mecanicamente o resíduo ao bloco monolítico.

Os processos S/E são métodos não destrutivos de imobilizar os constituintes perigosos presentes em um resíduo. Isto porque eles não removem ou reduzem a quantidade desses constituintes. Caracteristicamente, os processos S/E adsorvem, encapsulam ou mudam a forma físico-química do poluente no resíduo, resultando em um produto menos lixiviável.

3.2.4 Classificação dos processos S/E

Os processos S/E podem geralmente ser agrupados em processos inorgânicos – os que levam agentes ligantes inorgânicos (cimento e material pozolânico) e processos orgânicos – os que levam agentes ligantes orgânicos

(polímeros termoplásticos e termofixantes). Alguns sistemas combinam agentes ligantes inorgânicos com orgânicos (EPA, 1988).

Os ligantes orgânicos que têm sido testados ou usados para S/E incluem asfalto, polietileno, poliésteres, polibutadieno, epóxido, uréia-formaldeído, gel acrilamida, encapsulações com poliolefinas e outros (EPA, 1986).

A aplicação de ligantes orgânicos geralmente está limitada a tipos especiais de resíduos. A aplicação principal dos processos S/E orgânicos no setor comercial é na solidificação de resíduos radioativos ou resíduos orgânicos perigosos que não podem ser destruídos termicamente (CONNER e HOFFNER, 1998b).

Agentes ligantes inorgânicos são usados com muito mais freqüência e são geralmente mais vantajosos do que os orgânicos devido ao custo e a facilidade de aplicação. Os dois tipos principais de agentes ligantes inorgânicos são: (i) os ligantes a base de cimento Portland e (ii) os ligantes a base de materiais pozolânicos.

Os processos baseados em cimento Portland e em material pozolânico ou uma combinação dos dois processos são os métodos preferidos na indústria que utiliza S/E atualmente. Isto possivelmente é atribuído ao baixo custo dos materiais, sua aplicabilidade a uma diversidade de resíduos diferentes e a facilidade de operação no campo. Os agentes ligantes inorgânicos mais comuns são: (i) cimento Portland; (ii) cal/ cinza volante; (iii) pó dos fornos industriais (cal e cimento); (iv) cimento Portland/ cinza volante; (v) cimento Portland/cal; (vi) cimento Portland/silicato de sódio (EPA, 1993).

No presente trabalho, pretende-se estudar um processo que envolve apenas agentes inorgânicos, em particular um processo com base em cimento Portland.

3.3 PROCESSOS S/E COM BASE EM CIMENTO PORTLAND: ASPECTOS QUÍMICOS

Os principais objetivos do tratamento S/E são reduzir a mobilidade dos contaminantes, minimizar os líquidos livres, e ocasionalmente, aumentar a resistência física do resíduo. Os processos baseados em cimento Portland alcançam esses objetivos pela formação de um sólido granular ou monolítico que incorpora o material residual e imobiliza os contaminantes. A formação da matriz sólida ocorre

devido a hidratação dos silicatos no cimento, fornecendo silicatos de cálcio hidratado. Uma quantidade suficiente de água livre pode estar presente no material residual, ou pode haver a necessidade de adição. Dos agentes ligantes inorgânicos, o cimento Portland provavelmente tem tido a maior diversidade de aplicação a diversos resíduos perigosos, especialmente quando combinados com cinzas volantes. Como o cimento é um material de construção usual, os materiais e equipamentos são geralmente produzidos em larga escala e geralmente de baixo custo quando comparado a processos de tratamento de grande consumo de energia como a vitrificação e a incineração. Muitos tipos de cimento têm sido usados para diversas finalidades mas somente aqueles classificados como cimento Portland, que é basicamente composto de silicato de cálcio anidro, tem tido um uso relevante na tecnologia S/E (CONNER, 1990).

Algumas vantagens do processo baseado em cimento Portland podem ser listadas como exemplificação, e incluem:

- Disponibilidade de encontrar facilmente os materiais;
- Baixo custo dos materiais e dos equipamentos de mistura;
- Uso de minerais de ocorrência natural como matéria prima para a matriz;
- Habilidade de formar uma barreira física forte sob condições adversas;
- Flexibilidade na formatação das propriedades conforme a aplicação;
- Baixa variabilidade na composição;
- Reações de fixação e endurecimento razoavelmente bem conhecidas e alguns dados disponíveis sobre a imobilização de metais.

Algumas desvantagens:

- A eficiência do processo é sensível a presença de algumas substâncias em concentrações altas;
- Os resíduos processados apresentam porosidade que pode permitir a lixiviação dos contaminantes em casos de uma fixação ineficiente;
- O volume do resíduo aumenta devido a adição do agente ligante;
- Existe a necessidade de especialistas para que uma aplicação seja bem sucedida, embora o processo aparentemente pareça simples (CONNER, 1990).

O cimento Portland é uma mistura heterogênea formada principalmente dos seguintes compostos (YOUSUF *et al*, 1995):

- 50-70% de C3S - silicato tricálcico (Ca_3SiO_4), conhecido como alita;
- 20-30% de C2S - silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), conhecido como belita;
- 5-12% de C3A - aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$);
- 5-12% de C4AF - ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$).

A hidratação do cimento leva a formação dos seguintes produtos principalmente (YOUSUF *et al*, 1995):

- 20-25% de Ca(OH)_2 (portlandita, CH, de “Calcium Hydroxide”);
- 60-70% de $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Silicatos de cálcio hidratado ,C-S-H, de “Calcium-Silicate-Hydrate”);
- 5-15% de outras fases sólidas como trissulfoaluminato de cálcio (etringita), o monossulfoaluminato de cálcio e outros.

O principal produto de hidratação, C-S-H, tem uma composição variável e a sua morfologia é dependente da razão Ca/Si, das condições de fixação e da razão água/ material sólido. O processo de cimentação fixa a água livre, aumenta o pH e altera outras propriedades químicas da mistura, reduz a área superficial e aumenta a resistência. Todos estes mecanismos contribuem para a melhora nas qualidades do resíduo tratado (EPA, 1993).

A figura 2 representa os principais produtos da hidratação do cimento.

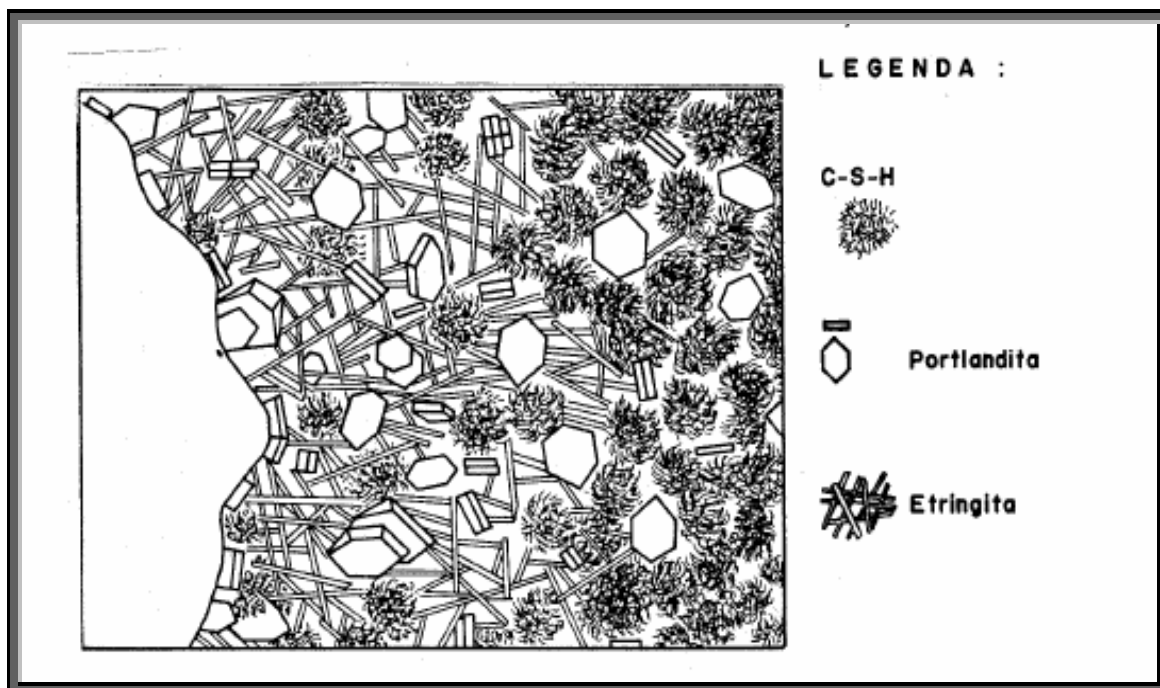


Figura 2 – principais produtos da hidratação do cimento.
Fonte: (MEHTA, 1986).

É possível observar na figura 2, o grande espaço em branco, na extrema esquerda da figura, representando a superfície que é envolvida pelos produtos de hidratação do cimento. Esses produtos incluem o CSH, formando aglomerados fibrilares, na extrema direita e que constituem uma verdadeira barreira física, a portlandita em forma de placas hexagonais delgadas e a etringita sendo representada pelos cristais em forma de agulhas.

O início da cimentação da mistura resíduo/agente ligante ocorre quando a água é adicionada. Uma vez que o pó de cimento entra em contato com a água, o aluminato tricalcico imediatamente hidrata, causando uma rápida fixação que produz uma estrutura rígida. Numa fixação ideal a água hidrata os silicatos de cálcio e os aluminatos no cimento para formar silicato de cálcio hidratado. Fibras finas e densamente empacotadas de silicato surgem das partículas de cimento e se entrelaçam para endurecer a mistura aprisionando os materiais inertes e os grãos de cimento que não reagiram. A hidratação dos silicatos tricalcicos e dicalcicos resulta na formação de tobermorita e hidróxido de cálcio cristalino. Estes compostos contribuem para o desenvolvimento da resistência após a fixação inicial. A velocidade de fixação é controlada pela quantidade de gesso (sulfato de cálcio

hidratado) adicionada ao cimento. Se o gesso estiver presente em quantidade suficiente o sulfato combina-se com o aluminato tricalcico para formar o sulfoaluminato de cálcio, o qual reveste as partículas de cimento e retarda as reações de hidratação (CONNER, 1990).

Os constituintes do resíduo podem apresentar uma contribuição positiva, negativa ou inerte para as reações de formação da resistência. Resíduos com hidróxido de cálcio livre podem contribuir na reação de aumento da resistência, mas um excesso de hidróxido irá elevar o pH e aumentar a solubilidade de metais anfóteros. Álcoois e glicóis diminuem a durabilidade, enquanto compostos orgânicos alifáticos, aromáticos e clorados aumentam o tempo de fixação e geralmente diminuem a durabilidade. Os compostos inorgânicos tais como ácido bórico, fosfatos, iodato, sulfato e sulfetos podem retardar ou evitar a fixação. Sais de alguns metais tais como manganês, estanho, cobre e chumbo podem aumentar o tempo de fixação e diminuir a resistência. Partículas leves, tal como o silte, argila ou poeira de carvão podem revestir as partículas de cimento impedindo o crescimento dos cristais de silicato de cálcio hidratado. Materiais como solos ou fluoreto de cálcio geralmente não participam das reações de cimentação diretamente, mas podem ficar aprisionados na matriz sólida (CONNER e HOEFFNER, 1998a).

Os processos S/E baseados em cimento têm demonstrado grande versatilidade. É possível formar compósitos resíduo/cimento que apresentem boa resistência e durabilidade e que aprisionam o resíduo efetivamente. (EPA, 1993). Os mecanismos de aprisionamento dos resíduos são um tanto complexos e ainda não completamente compreendidos, e serão abordados no item 3.5. Apesar da complexidade envolvida, não há duvida de que eles estão relacionados e envolvidos com os mecanismos de hidratação do cimento. Estes últimos já foram bem estudados e são fundamentados em dois modelos: i) o modelo osmótico ou de gel e ii) o modelo cristalino (HANSEN, 1982).

3.3.1 O Modelo do Gel para hidratação do cimento

De acordo com este modelo, uma membrana de gel C-S-H é formada sobre a superfície da partícula de cimento durante a hidratação (figura 3). Esta membrana

formada ao redor da partícula de cimento permite o fluxo de moléculas de água em direção ao interior, e a migração em direção ao exterior principalmente de íons Ca^{2+} e silicato devido à diferença do potencial osmótico entre ambos os lados da membrana. Como consequência um excesso de Ca(OH)_2 irá se acumular sobre o lado do fluido da membrana e irá precipitar. Ao mesmo tempo um excesso de íons silicato estabelecidos ao lado do grão no interior da membrana, irá produzir uma diferença de pressão osmótica na membrana.

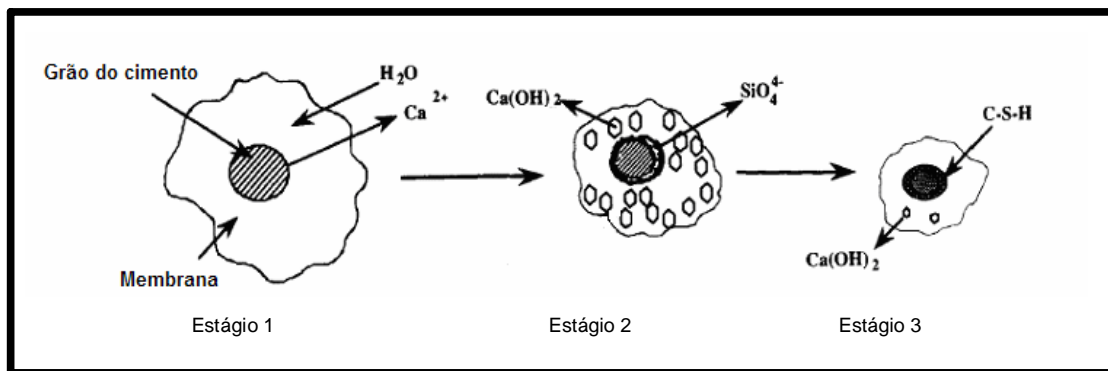


Figura 3 – Modelo do gel para hidratação do cimento.
Fonte: (YOUSUF *et al*, 1995).

Esta diferença de pressão leva a membrana a romper periodicamente e a ressurgir pela força da solução de silicato concentrada (YOUSUF *et al*, 1995).

3.3.2 O modelo do Cristal para hidratação do cimento

O modelo de cristal considera que durante a mistura de cimento com água, os minerais de cálcio silicato dissociam-se em íons silicato e íons cálcio. Estes íons de silicatos carregados então se concentram como uma fina camada sobre a superfície das partículas de cimento para prevenir a interação da superfície do cimento com a água. Isto retarda a liberação dos íons cálcio e silicato do cimento em direção a água. A hidratação inicial é seguida pela nucleação e crescimento de cristais hexagonais de hidróxido de cálcio que preenchem os espaços e cavidades entre os partículas de cimento (figura 4).

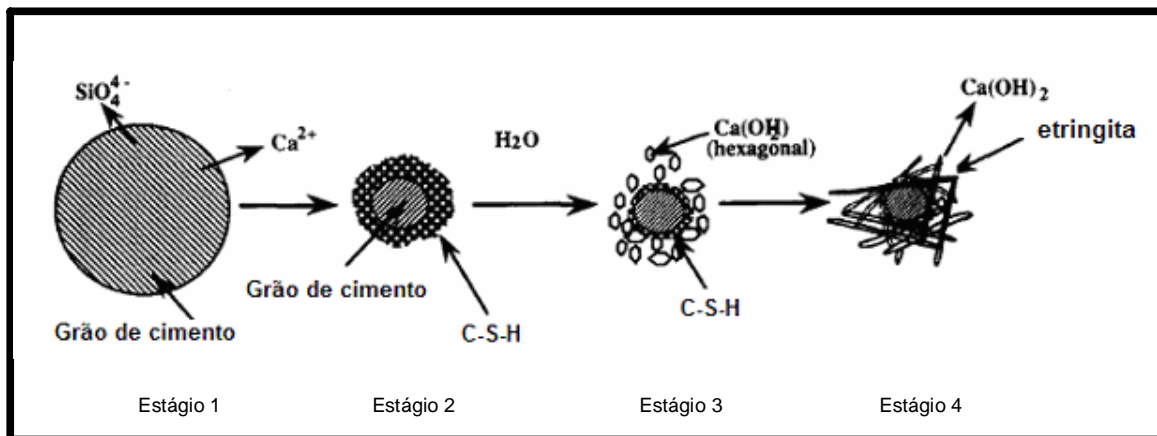


Figura 4 – Modelo do cristal para hidratação do cimento.
Fonte: (YOUSUF *et al*, 1995).

Enquanto isso, partículas de C-S-H precipitam fora da água na rica camada de silicato nas partículas de cimento e gradualmente formam agulhas (HANSEN, 1982).

3.4 PROCESSOS S/E ENVOLVENDO MATERIAIS POZOLÂNICOS

Os materiais pozolânicos são usados, tanto separadamente como em misturas com cimento, nos processos S/E. Estas substâncias contêm SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e pequenas quantidades de CaO . Eles são ricos em SiO_2 e pobres em CaO (exatamente o inverso do cimento). A composição mineralógica e as proporções relativas dos vários óxidos nas pozolana são diferentes daquelas presentes no cimento Portland (YOUSUF, 1995).

A NBR 12653 (ABNT, 1992) define pozolana como um material que, por si só, possui pouca ou nenhuma atividade cimentante, mas que, quando finamente dividido e em presença de água, é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, e formar compostos com propriedades cimentantes. Esta reação é chamada reação pozolânica. Os materiais pozolânicos não apresentam ação cimentante quando sozinhos, mas formam substâncias cimentantes quando combinados com cal ou cimento e água a temperatura ambiente.

Existem muitos materiais naturais e artificiais, que não são cimentantes, mas cuja natureza cimentante pode ser ativada através da adição de cal, cimento Portland ou outras fontes alcalinas. Os Romanos usavam Ca(OH)_2 – cinza vulcânica ativada contendo silício e zeólita cristalina. Por sinal, o nome “pozolana” é justamente derivado de uma localidade clássica na Itália. O termo “pozolânico” conseqüentemente se estendeu para se referir muito mais a um mecanismo ou mecanismos de reação do que a origem específica ou mineralogia, e ele agora é usado para englobar uma variedade de materiais naturais ou feitos pelo homem, principalmente, poeira da escória de fundição e cinzas volantes da combustão do carvão mineral (GLASSER, 1997).

O mecanismo primário de aprisionamento é a precipitação e imobilização física do contaminante na matriz pozolânica. A adição de bentonita pode reduzir consideravelmente a quantidade de cinza pulverizada necessária. As pozolana contêm quantidades significativas de silicatos, o que as distingue dos materiais a base de cal. As reações com pozolana ocorrem mais lentamente do que as com cimento. Tratamentos a base de cal/cinza pulverizada são relativamente de baixo custo e, com a seleção cuidadosa dos materiais, podem confiavelmente converter resíduos em um material sólido (EPA, 1993).

3.5 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA S/E DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A imobilização de resíduos no processo S/E pode envolver mecanismos físicos, químicos, ou a combinação dos dois. A estabilização física (solidificação ou encapsulação) muda a forma física, mas não necessariamente causa ligação química dos constituintes do resíduo. A estabilização química muda os estados químicos dos constituintes do resíduo transformando-os em formas menos solúveis em água.

Os mecanismos de S/E são complexos. Resultam de uma mistura dos equilíbrios dos constituintes do cimento com a solução e de processos cinéticos com e sem a presença de muitos fenômenos de superfície. Os processos na superfície são fundamentais para importantes considerações como adsorção, complexação na superfície e precipitação. Uma clara compreensão desses fenômenos se faz

necessária para formular um mecanismo compreensível dos processos S/E e assim reproduzir e projetar melhoras na eficiência desses sistemas (YOUSUF, 1995)

A apresentação dos tópicos a seguir, mecanismos físicos e mecanismos químicos é muito mais uma divisão didática do que uma classificação fiel dos mecanismos ocorrentes na S/E. Isto porque os fenômenos envolvidos na S/E de resíduos, apesar de poderem ser identificados como de natureza física ou química, são completamente interdependentes.

3.5.1 Mecanismos Físicos

Os mecanismos físicos da S/E operam por meio do confinamento dos constituintes do resíduo em certas áreas ou zonas do resíduo tratado. Isto é, o constituinte do resíduo, pode ou não ocorrer como uma forma solúvel, mas uma ou mais barreiras físicas previnem sua mobilidade. A contenção por uma barreira é um método satisfatório enquanto a barreira se mantém estável. A encapsulação é o método mais comumente usado de contenção, substituindo o uso de adsorventes. As técnicas de encapsulação usam materiais que transformam os constituintes do resíduo em sólidos estáveis, preferencialmente como um monolito com alta força de coesão e baixa capacidade de lixiviação. Os constituintes do resíduo ficam dispersos entre a matriz ligante inorgânica ou orgânica que os isolam fisicamente do ar e da água externa. A eficiência do isolamento depende da permeabilidade e tempo de estabilidade da matriz e do grau de mistura dos constituintes do resíduo na matriz. A encapsulação de resíduos inorgânicos geralmente está acompanhada pela estabilização química (CONNER, 1990). A encapsulação pode ainda ser descrita em dois níveis principais: microencapsulação e macroencapsulação.

O termo microencapsulação descreve um processo de adsorção ou aprisionamento dos contaminantes nos espaços dos poros de um material cimentante. A medida que o tempo passa, o resíduo e a matriz podem eventualmente se tornar um material homogêneo, embora isto deva ocorrer em uma escala de tempo de milhares de anos (CONNER, 1990).

O termo macroencapsulação descreve um processo de revestimento de um resíduo sólido ou acimentado com uma camada impermeável, tal como betume

(termoplástico) ou sílica amorfa. O sucesso desse método depende tanto da eficiência das reações de revestimento como da mistura como um todo. A macroencapsulação também pode se referir a contenção de resíduos sólidos de grande dimensão, como em um tambor fechado.

Muitos fenômenos de adsorção e desorção têm sido explicados com sucesso por meio de diversos modelos. Uma discussão aprofundada destes modelos pode ser encontrada no artigo de revisão feito por Davis e Kent (1990).

3.5.2 Mecanismos Químicos

Diferentes mecanismos químicos ocorrem nos processos de S/E dos resíduos inorgânicos e orgânicos. Além disso, a química de ambientes aquosos de muitos compostos inorgânicos e orgânicos são fundamentalmente diferentes, o que leva a diferentes comportamentos quando estão sob lixiviação.

A química dos constituintes inorgânicos dos resíduos é dominada pelas reações de hidrólise. Produtos hidrolisados podem reagir na fase aquosa para formar novas espécies iônicas ou neutras ou eles podem formar precipitados de hidróxidos, óxidos, ou sais (geralmente carbonatos, sulfatos, e sulfetos).

Os valores dos produtos de solubilidade para os compostos inorgânicos presentes nos resíduos são importantes para decidir qual a forma de um dado metal é a mais estável e quais compostos metálicos são capazes de receber as tecnologias disponíveis e ainda, quais condições especiais de disposição devem ser necessárias.

As concentrações reais de espécies dissolvidas dependem de um número de parâmetros da solução, tais como pH, potencial redox, e composição da solução.

O método mais simples e mais comum de controlar a especiação e a precipitação é através do **ajuste de pH**.

A concentração da grande maioria dos íons metálicos (M^{n+}) claramente aumenta com a diminuição do pH. Entretanto, os íons M^{n+} não necessariamente são as espécies aquosas dominantes do metal M em todos os valores de pH e em todas as composições da solução. O metal dissolvido total é na verdade a soma de todas as espécies hidrolisadas [$M(OH)^{n-1}$, $M(OH)_2^{n-2}$, etc.] e espécies complexadas

[MCO_3^{n-2} , MSO_4^{n-2} , etc.] que se formam na solução. Em pH suficientemente alto ou baixo, algumas espécies aquosas podem ser hidroxiladas ou protonadas. Portanto, estas espécies são sensíveis ao pH e elas afetam a solubilidade das fases sólidas (EPA, 1993).

É importante lembrar que diversas espécies iônicas compatíveis formam sólidos por co-precipitação. Dessa forma, a aplicação de equilíbrio químico baseado em espécies finais puras pode não ser completamente válida. O íon férrico tem há tempos sido reconhecido por sua habilidade de flocular e co-precipitar metais tóxicos em uma solução. Os metais co-precipitados podem ter solubilidades que são consideravelmente menores do que aquelas das espécies finais puras nas fases. Por exemplo, concentrações de Cr(III) são muitas vezes menores em soluções que estão em equilíbrio com co-precipitados $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ do que aquelas que estão em equilíbrio com hidróxido de cromo puro (SASS e RAI, 1987).

A solubilidade mínima da maioria dos hidróxidos metálicos ocorre aproximadamente dentro do intervalo de pH entre 7,5 a 11. Para alguns metais com caráter anfótero a solubilidade aumenta em condições extremamente alcalinas bem como em condições ácidas.

Quando o material residual que será tratado por processos S/E contém diferentes metais, é possível que suas solubilidades mínimas não coincidam. Em casos onde os valores de pH nestas solubilidades mínimas não são muito diferentes, pode ser então suficiente escolher um pH médio, mas em casos onde os valores de pH são muito diferentes, o melhor recurso pode ser tentar precipitar os contaminantes em uma ou mais fases além dos hidróxidos.

Qualquer álcali pode ser usado para controlar o pH, mas as escolhas comuns são cal (tanto CaO como $\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. A maioria dos reagentes para solidificação são alcalinos e podem substituir em parte ou inteiramente os álcalis tradicionais, atuando tanto como controlador de pH como agentes ligantes. Ligantes alcalinos incluem cimento Portland, cinzas de fornos contendo cimento e cal, silicato de sódio e cinza pulverizada (CONNER, 1990). Os tampões fornecem resistência a mudanças rápidas no pH devido a exposição a ácidos ou bases. A presença de tampões no resíduo estabilizado é desejável para manter o pH no valor fixado por um longo tempo, promovendo assim, uma estabilidade de longa duração. Rochas calcárias (basicamente CaCO_3) são usadas

para tamponar a acidez do resíduo; também é comum o uso de montmorilonita de sódio para este fim (EPA, 1993).

O **efeito do Potencial Redox** é um outro importante parâmetro da solução na tecnologia S/E. O potencial redox de uma forma residual pode ser controlado para converter os estados de valências dos metais perigosos a estados de valências que são mais favoráveis a precipitação. Espécies contendo cromo trivalente precipitam como hidróxidos de baixa solubilidade. Entretanto o Cr (VI) forma principalmente espécies cromato e dicromato, isto é CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, as quais não formam precipitados com baixa solubilidade. Já o mercúrio em ambos os estados de oxidação (I e II) forma sulfetos de solubilidade muita baixa.

O potencial redox tem efeitos importantes nos semi-metais, tais como As e Se, que exibem um número de diferentes estados de oxidação. A tabela 4 lista alguns sólidos estáveis selecionados do As e do Se. Um artigo de revisão feito por Means *et al.* (1991) mostra que o arsenato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ é o metal arsenato, As(V), mais estável em condições alcalinas oxidantes. Em condições ácidas, o arsenato de cálcio se torna instável porque a sua fonte de cálcio (calcita) é lixiviada. Uma outra fase potencialmente estável para a imobilização de As(V) parece ser o arsenato básico de ferro $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$, que se forma rapidamente na presença de hidróxido de ferro. Entretanto o arsenato básico de ferro é estável a pH mais baixo.

Em condições altamente oxidantes o íon selenato SeO_4^{2-} , Se (VI), predomina tanto em soluções ácidas como básicas (MEANS *et al.*, 1991). O selenato de bário parece ser o sólido mais estável, mas é ligeiramente solúvel (atividade 4mM). Outros selenatos metálicos são ainda mais solúveis. Em condições moderadamente oxidantes, o selenito de manganês, MnSeO_3 , Se(IV), é o sólido mais estável que persiste tanto em ambientes ácidos como básicos; a pH 5, a atividade da espécie dominante HSeO_3^- é 2,5 μM . O PbSeO_3 tem uma solubilidade mínima próximo a pH 8. Em condições altamente redutoras, as espécies seleneto, Se (II), predominam; seleneto de chumbo (PbSe) e seleneto de estanho (SnSe) são os sólidos mais estáveis tanto em condições neutras como alcalinas. O Se elementar também tem uma região de estabilidade, mas é mais solúvel do que a maioria dos metais selenetos (ELRASHID *et al.*, 1987).

Tabela 3 - valores de pK_s para alguns sais precipitados de As e Se

Elemento	Compostos	pK_s
As (V)	$Ba_3(AsO_4)_2$	50,11
	$Ca_3(AsO_4)_2$	18,17
	$Cd_3(AsO_4)_2$	32,66
	$Mg_3(AsO_4)_2$	19,7
	$Pb_3(AsO_4)_2$	35,39
	$FeAsO_4 \cdot xFe(OH)_3$	20,24
As (III)	As_2S_3	29,6
As (II)	AsS	12,3
Se (VI)	$BaSeO_4$	7,46
	$CaSeO_4 \cdot 2H_2O$	3,09
	$CdSeO_4$	2,27
	$PbSeO_4$	6,84
Se(IV)	$BaSeO_3$	6,57
	$CaSeO_3 \cdot 2H_2O$	5,44
	$CdSeO_3$	8,84
	$HgSeO_3$	13,90
	Hg_2SeO_3	14,23
	$MnSeO_3$	7,27
	$PbSeO_3$	12,12
Se(-II)	$BaSe$	21,86
	$CaSe$	10,87
	$CdSe$	35,20
	$CuSe$	48,10
	$FeSe$	26,00
	$HgSe$	64,50
	$PbSe$	42,10
	$SnSe$	38,40

Obs: Dados válidos para o equilíbrio a 25°C.

Fonte: Adaptado de Means *et al* (1991).

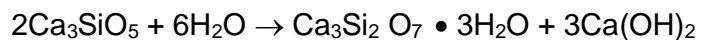
Enquanto o ajuste do potencial redox do contaminante para um estado de oxidação menos solúvel é um importante aspecto da estabilização química, este objetivo será eventualmente invalido se o resíduo tratado for colocado em um ambiente de disposição ou reuso contendo substâncias com um estado de oxidação muito diferente. A durabilidade a longo prazo só poderá ser assegurada se o

ambiente químico redutor ou oxidante do resíduo tratado e do local de disposição ou reuso forem semelhantes (EPA,1993).

Um outro aspecto de grande importância na compreensão dos mecanismos envolvidos na S/E com base em cimento é o estudo do comportamento de metais perigosos no **sistema silicato**. Entretanto, um completo entendimento dos processos químicos envolvidos pode ser difícil porque os constituintes do resíduo são sempre misturas heterogêneas de soluções, sólidos suspensos, e líquidos imiscíveis. As reações entre os sais metálicos em solução e os silicatos solúveis têm sido estudadas exaustivamente, porém são poucos os estudos que procuram compreender as características dos sistemas de silicatos insolúveis formados (SUGIYAMA e FUJITA, 2006; CHEN *et al*, 2004).

Os silicatos metálicos são geralmente não-estequiométricos e dificilmente cristalizados. Na verdade, suas propriedades químicas e físicas dependem consideravelmente das condições nas quais eles são formados, por exemplo, temperatura, concentração, velocidade de adição e especiação iônica. O pH também é muito importante porque ele afeta o quão prontamente o silicato solúvel (ou sílica coloidal) adsorve os íons metálicos. Foi descoberto que a adsorção ocorre quando o pH é 1 ou 2 unidades abaixo do ponto de precipitação do hidróxido (EPA, 1993).

Exatamente como os metais são incorporados na estrutura de cimento ainda é um assunto de debate. Usando cimento portland como exemplo, a fase cimentante do silicato de cálcio hidratado ou CSH, forma-se por meio de uma reação de hidratação que leva de 28 dias a 1 ano para se completar (KANTRO *et al*, 1962):



Acredita-se que o CSH incorpora os íons metálicos dentro da matriz de silicato durante a reação de hidratação. O número de íons metálicos retidos decresce a medida que a razão CaO:SiO₂ no CSH aumenta (EPA, 1993).

Se os metais já tiverem sido precipitados como sólidos de baixa solubilidade, eles podem reagir gradualmente com o silicato (se tal reação é favorável) pelo tempo que o silicato livre estiver disponível, antes de reagir com outros íons livres no sistema como o cálcio. O resultado provável é que a matriz cimentante irá encapsular os sólidos metálicos como hidróxidos, sulfetos, carbonatos, etc. (CONNER e HOFFNER, 1998a).

3.5.3 Mecanismos envolvidos na lixiviação

A Lixiviação é um termo geral para se referir a mecanismos físicos e químicos complexos. Estes mecanismos mobilizam um contaminante e o transportam para fora do resíduo.

Os testes de lixiviação são amplamente usados como indicadores do desempenho da matriz. Entretanto os dados geralmente não são suficientes para se fazer uma distinção entre os mecanismos químicos e físicos.

Em concentrações extremamente baixas, as solubilidades tendem a ser controladas por mecanismos de adsorção. O C-S-H com sua elevada área específica e a diversidade dos locais de adsorção, é geralmente a fonte principal do potencial de adsorção. Para valores elevados da razão Ca/Si, o C-S-H apresenta uma carga superficial positiva e assim adsorve principalmente espécies aniônicas. Visto que os ânions são abundantes no cimento (OH^- , SO_4^{2-} , etc), o desempenho do cimento para ânions-traço tóxicos é geralmente pobre; eles têm que competir com os mais abundantes como OH^- . Entretanto, à medida que a carga se torna negativa, como ocorre em valores baixos da razão Ca/Si, o silício do C-S-H passa a apresentar uma adsorção aumentada para cátions. Mas todos os C-S-H, independente da razão de Ca/Si, apresentam regiões de adsorção, de forma que os cátions nunca são adsorvidos pela exclusão de aniões nem vice-versa (GLASSER, 1997).

A especiação química é um importante fator na lixiviação. Van der Sloot *et al* (1989) encontraram que elementos lixiviados a partir de produtos residuais com base em cimento são principalmente espécies aniônicas como MoO_4^{2-} , BO_3^{3-} , VO_4^{3-} , F^- e SO_4^{2-} . Estes anions estão associados com espécies catiônicas típicas como cálcio. A lixiviação de metais como cobre, cádmio, zinco e chumbo, é tipicamente limitada quando o pH na solução porosa permanece acima de 8 ou 9, mas pode aumentar em pH muito alto (acima de 11,5 ou 12). Estes autores também concluíram que a especiação química de elementos potencialmente perigosos dentro do produto residual e a interação deles com os componentes da matriz dentro do sistema poroso são cruciais para determinar a velocidade de liberação para o ambiente.

Vários modelos de mecanismos de lixiviação têm sido desenvolvidos para prever a velocidade de liberação a partir da matriz do resíduo processado por S/E

(BATCHELOR, 1990). A modelagem é o único método que existe para prever desempenhos a longo prazo porque é impraticável conduzir testes de lixiviação experimentais por centenas ou milhares de anos e porque os testes acelerados não estão bem desenvolvidos.

Os estudos dos mecanismos de lixiviação constituem uma importante ferramenta para avaliar a eficiência da imobilização pelas tecnologias de tratamento S/E. Eles podem ajudar a identificar os mecanismos de lixiviação, pela da previsão do comportamento sob diferentes condições, podem auxiliar na tomada de decisões para a disposição dos resíduos tratados, por meio da estimativa da lixiviação dos contaminantes a longo prazo e sob diferentes condições ambientais, e podem ser úteis permitindo conclusões para o desenvolvimento de formulações melhoradas de aditivos e agentes ligantes para o processo S/E.

3.6 ESTUDOS QUÍMICOS SOBRE A AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS S/E

Os procedimentos mais usuais para a avaliação da eficiência de um dado processo S/E no tratamento de um resíduo, são: (i) os testes experimentais de caracterização física da matriz sólida obtida; (ii) testes de caracterização química da fração sólida e dos lixiviados; (iii) testes ecotoxicológicos com os extratos lixiviados.

Cada um desses procedimentos pode ser considerado um grande grupo que inclui uma série de outros procedimentos.

Os procedimentos de caracterização química, por exemplo, podem incluir: (i) verificação da toxicidade dos lixiviados com base nas concentrações das substâncias tóxicas e comparação com os valores das normas; (ii) avaliação da estrutura sólida através de análises utilizando difração de Raios-X, Ressonância magnética nuclear, análises térmicas e outras, para verificação da imobilização dos contaminantes na estrutura sólida.

Em geral os trabalhos científicos sobre S/E de resíduos seguem dois rumos: (i) fazem uma avaliação geral da eficiência de um determinado processo, utilizando um número bastante abrangente de procedimentos físicos, químicos e ecotoxicológicos, para comparar os resultados obtidos com os limites de referência

de alguma norma ou legislação, ou (ii) realizam uma avaliação da eficiência do processo utilizando um número reduzido de procedimentos; porém realizando um estudo de aprofundamento das bases científicas desses procedimentos. É nesse segundo grupo que se enquadra o presente trabalho, em particular, procurando utilizar e desenvolver procedimentos de caracterização química que permitam a obtenção de conclusões a respeito da eficiência do processo e do mecanismo de imobilização envolvido.

3.6.1 ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO

Os testes de lixiviação têm a finalidade de verificar se os componentes perigosos permanecem imobilizados nos sólidos produzidos por S/E, ou se pelo menos, as concentrações obtidas para as substâncias consideradas perigosas, encontram-se nos limites aceitáveis pelas normas e regulamentações ambientais. Esses testes são considerados a ferramenta básica para a verificação da eficiência de um dado processo S/E (HOHBERG *et al*, 2000, VALLS e VASQUEZ, 2002, SANCHEZ, 2000).

Encontram-se disponíveis diversas técnicas de ensaios de lixiviação, mas nenhuma delas é capaz de reproduzir, isoladamente, todas as condições variáveis que se observam nos aterros. A maioria dos testes é realizada em temperaturas entre 20-25°C e pressão de 1 atm. As diferenças entre os testes geralmente referem-se a variáveis como: (i) natureza da solução lixiviante; (ii) proporção entre o resíduo e a solução lixiviante; (iii) número de eluições da solução lixiviante; (iv) tempo de contato do resíduo com a solução lixiviante; (v) área superficial do resíduo e (vi) técnica de agitação empregada. No Brasil dois procedimentos padronizados são adotados: o teste de lixiviação (ABNT, 2004b) e o de solubilização (ABNT 2004c).

Além da lixiviação propriamente dita, os estudos de lixiviação incluem logicamente a realização das análises químicas dos lixiviados. Essas análises são realizadas através das mais diversas técnicas instrumentais como espectroscopia de absorção/emissão atômica, cromatografia (gasosa/líquida), espectroscopias no infra-

vermelho, Ultra-violeta/visível e outras. No presente trabalho se utiliza principalmente a espectroscopia de emissão atômica.

Embora a comparação dos resultados dos testes de lixiviação com os valores limites das normas seja uma metodologia amplamente adotada para avaliação da eficiência do processo de solidificação/estabilização; e para a classificação da toxicidade do resíduo, ela não traz poucas informações a respeito da ocorrência de mecanismos de imobilização no processo de S/E.

As pesquisas nessa área, ainda reduzidas, têm feito uso de algumas técnicas para esse fim. Entre elas, destaca-se o uso da difração de raios-x para verificação da existência de fases minerais, surgidas das interações entre os constituintes do cimento com os contaminantes do resíduo, evidenciando assim a imobilização desses contaminantes (CHERYL *et al*, 2005). Outras pesquisas também incluem o uso de análises térmicas (CARTLEDGE *et al*, 1990), ressonância magnética de ^{29}Si (CONG e KIRKPATRICK, 1996) e espectroscopia no infravermelho (YU *et al*, 1999).

3.6.2 Análise química da fração sólida da matriz tratada

A análise química da fração sólida do resíduo tratado permite obter uma indicação da quantidade de elementos potencialmente perigosos presentes. Na caracterização dos resíduos brutos e dos resíduos tratados por S/E, dois tipos de determinações podem ser escolhidos para a análise: (i) a determinação da concentração total dos elementos de interesse e (ii) a determinação da concentração dos elementos na forma química de interesse, com base em sua especiação.

Como é fato conhecido nas determinações analíticas, a determinação da concentração total de um metal em uma dada amostra sólida não fornece informações suficientes sobre a mobilidade do metal, sendo que o resultado das concentrações referem-se ao “potencial” tóxico da amostra (MERIAN, 1991). Já as determinações de metais em uma forma química particular, podem levar a informações mais seguras a respeito da toxicidade da amostra em dado ecossistema. Por outro lado, a determinação exclusiva de uma espécie química não oferece qualquer informação sobre a periculosidade da amostra como um todo, caso ela se encontre em condições ambientais diferentes, quer sejam, por exemplo,

adequadas a especiação de uma outra forma química não determinada. Assim, tanto a determinação da concentração total de um elemento como de uma forma química particular desse elemento, têm suas importâncias e limitações.

No caso das amostras na forma sólida, como em solos ou nas amostras tratadas por S/E, os cátions metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas; ou seja, como íons simples ou complexados, como trocáveis, na forma ligada a compostos orgânicos; ocupando espaços nas cavidades das estruturas dos óxidos, como precipitados com carbonatos ou fosfatos e minerais secundários, ou como íons nos vértices dos minerais primários (LAKE, KIRK e LESTER, 1984).

Em estudos da fração sólida dos resíduos tratados por S/E tem sido comum a determinação da concentração total dos elementos de interesse, seja pelo fato de essa determinação fornecer uma idéia geral da periculosidade “potencial” da amostra; ou porque a maioria dos limites de referência das normas ambientais utiliza a concentração dos elementos na forma de suas concentrações totais.

Neste trabalho será estudada a eficiência de imobilização de metais em um processo de solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais com base em cimento. Também serão pesquisadas as evidências de ocorrência de mecanismos de imobilização de metais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS

Os resíduos brutos foram obtidos do lodo industrial de cinco diferentes indústrias, que foram aqui ordenadas e renomeadas, bem como seus respectivos resíduos, da seguinte maneira:

- (i) Indústria I – resíduo bruto galvânico
- (ii) Indústria II – resíduo bruto metalúrgico
- (iii) Indústria III – resíduo bruto têxtil 1
- (iv) Indústria IV – resíduo bruto têxtil 2
- (v) Indústria V – resíduo bruto automotivo



Figura 5 - Fotografia dos resíduos brutos na forma originariamente obtidos:
(1) resíduo bruto metalúrgico; (2) resíduo bruto têxtil 1; (3) resíduo bruto têxtil 2;
(4) resíduo bruto galvânico e (5) resíduo automotivo.

A figura 5 apresenta a fotografia dos resíduos brutos na forma original, onde pode ser avaliadas as características do aspecto visual de cada um deles. Em todos eles, é possível verificar a semelhança com um aspecto que faz lembrar uma

amostra de barro úmido, sendo a coloração o principal aspecto que diferencia visualmente cada resíduo.

O procedimento de coleta e armazenamento adotado é o mesmo descrito na norma NBR 10007:2004.

4.1.1 Classificação e caracterização dos resíduos brutos

O primeiro procedimento adotado para a classificação da periculosidade do resíduo sólido não processado, foi baseado na norma NBR 10004:2004; e consiste na **identificação do processo produtivo** de cada resíduo e verificação do enquadramento do mesmo nas listagens dos anexos A ou B dessa norma, o que em caso positivo, permite classificá-lo imediatamente como “Resíduo Classe I – Perigoso”. Em caso negativo, deve-se levar em consideração os resultados dos testes de lixiviação e solubilização (itens 4.3.1 e 4.3.2). Esses testes permitem o enquadramento do material em três classes, que levam em conta os aspectos toxicológicos do material: (i) resíduo classe I – perigoso; (ii) resíduo classe IIA – não perigoso e não inerte e (iii) resíduo classe IIB – não perigoso e inerte.

Uma outra possibilidade, ainda segundo a norma, é a caracterização química da fração sólida do resíduo bruto, para verificação da presença de alguma das substâncias tóxicas presentes nas listagens da norma. Em caso positivo, o resíduo é classificado como perigoso.

4.2 PROCESSAMENTO DOS RESÍDUOS BRUTOS POR SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO

Os materiais utilizados em todo o processo são o resíduo bruto, o cimento Portland do tipo CPV-ARI, areia, cal virgem e a argila.

O processo de Solidificação/Estabilização estudado nesse trabalho é um processo a base de cimento Portland, adaptado de um processo já existente e que estava em uso em escala industrial para tratar os mesmos tipos de resíduos

inorgânicos estudados nesse trabalho, mas que não oferecia uma eficiência comprovada. A etapa de Estabilização será denominada de agora em diante de PRÉ-TRATAMENTO e a etapa de Solidificação será denominada TRATAMENTO, ambas descritas a seguir.

A etapa de Pré-tratamento foi otimizada baseando-se na estabilidade física do produto formado. Assim, os valores apresentados a seguir para as quantidades de cada componente, representam os valores que permitem obter uma mistura com aspecto físico melhorado quando comparado ao resíduo bruto. A obtenção desses valores foi feita por tentativas e observação da mistura final.

A etapa de tratamento também foi otimizada por tentativas, sendo que o resultado escolhido para as quantidades dos materiais usados, descrita a seguir, foi aquela que permitiu a obtenção de uma matriz sólida que apresentasse bons resultados nos testes de lixiviação.

4.2.1 Pré-tratamento (Estabilização)

No pré-tratamento, uma amostra de 3 kg do resíduo bruto é inicialmente adicionada a um misturador de capacidade 20 litros recebendo em seguida a adição de 1kg de argila e 2 kg de cal virgem (CaO). Os materiais são misturados durante 2 horas e depois a mistura é deixada em repouso durante 7 dias. Após esse período, a mistura é submetida a moagem e peneiramento, dando origem ao resíduo pré-tratado, ou, estabilizado (figura 6).

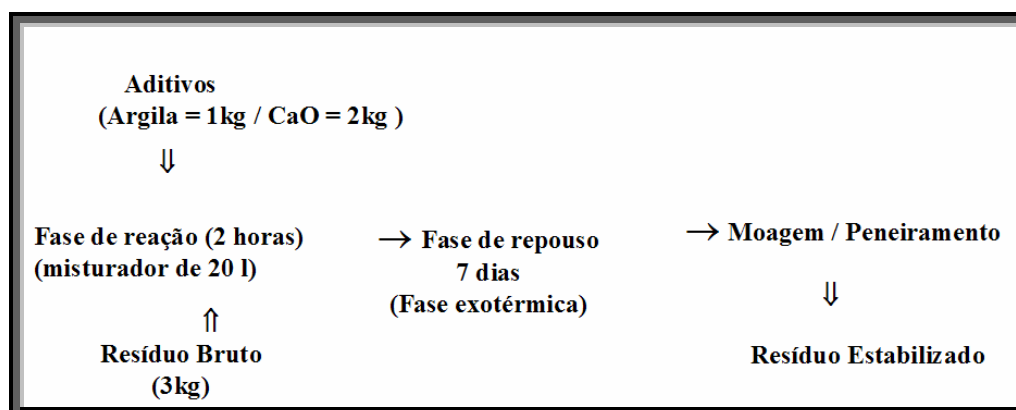


Figura 6 – Fluxograma do processo de pré-tratamento ou estabilização.
Fonte: Do próprio autor, 2007.

4.2.2 Tratamento (Solidificação)

O tratamento, ou solidificação, tem início com a adição de 4 kg de cimento Portland e 2 kg de areia a 6 kg do resíduo pré-tratado. Durante a mistura a seco desses materiais por 30 minutos é feita a adição de 6 litros de água ao material. Após ter obtido uma boa homogeneização, o material é levado ao preenchimento dos moldes hexagonais, de 8 cm de espessura e 15 cm de lado, e deixado em repouso por 28 dias a uma temperatura ambiente média de 25°C e umidade relativa do ar na média de 83%. O material obtido, um sólido com aproximadamente 17 kg, é a chamada matriz sólida, ou também aqui denominado de resíduo tratado (figura 7).

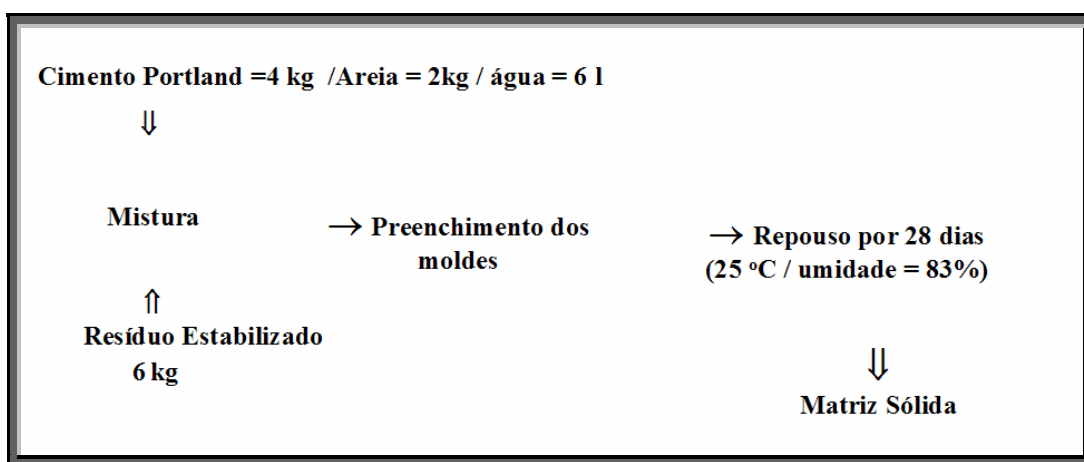


Figura 7 – Fluxograma do processo de tratamento ou solidificação.
Fonte: Do próprio autor, 2007.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1 Teste de lixiviação

O teste de lixiviação adotado para todas as amostras de resíduo, bruto, pré-tratado e tratado, é o descrito pela norma NBR: 10005:2004. De acordo com esse teste, a amostra é triturada e misturada com água destilada em recipiente adequado,

e em seguida é realizado o ajuste do pH a um valor igual a 5,0 +/- 0,2, utilizando solução de ácido acético preparada conforme descrito na norma. Posteriormente a mistura é deixada em agitação por 24 horas, e após esse período ela é filtrada em membrana de 0,20 µm. O extrato obtido é submetido a caracterização química (item 4.3.3).

4.3.2 Teste de Solubilização

O teste de solubilização adotado foi o descrito pela norma ABNT NBR: 10006:2004. De acordo com esse teste, a amostra é misturada com água destilada em recipiente adequado e deixada em repouso por 7 dias, ao final do qual se realiza a filtração em membrana de 0,20 µm sendo o extrato obtido submetido a caracterização química (item 4.3.3).

4.3.3 Determinação dos elementos nos extratos lixiviados e solubilizados

As determinação das concentrações de Al, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr total, Fe, Mn, Ag, Se e Zn nos extratos foi realizada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, conforme *Manual de Instruções VISTA-PRO, Varian 2000*.

A determinação de Hg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente com geração de vapor frio, conforme *Manual de instruções VGA-76P, Varian 1991*.

A determinação de fluoretos foi realizada por potenciometria, conforme descrito em *Standard Methods for the Examination of water and Waste Water*, 18ª edição, 1992 4500- F⁻ C.

4.3.4 Determinação dos elementos na fração sólida dos resíduos

As análises para verificação das concentrações dos elementos Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr total, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, V e Zn nos resíduos brutos, pré-tratados e tratados tem início com a extração a quente com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio diluídos. As determinações foram realizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, conforme *Manual de Instruções VISTA-PRO, Varian 2000*.

A análise para determinação de mercúrio inicia-se com a extração em sistema de refluxo com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio diluídos. A determinação do elemento é feita por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente com geração de vapor frio, conforme *Manual de instruções VGA-76P, Varian 1991*.

A determinação de Silício é realizada por Gravimetria conforme descrito em *Análise inorgânica Quantitativa, A.I. Vogel, 5ª. Edição, 1992, capítulo XI, item 71 B*.

A extração do potássio é feita a quente com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio diluídos e a determinação, por fotometria de chama, conforme *Standard Methods for the Examination of water and Waste Water, 18ª edição, 1992 3500 K D*.

A extração de sódio é feita também com extração a quente com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio diluídos e posterior determinação por fotometria de chama, conforme *Standard Methods for the Examination of water and Waste Water, 18ª edição, 1992 3500 Na D*.

Os cianetos totais e cianetos reativos foram extraídos conforme *US EPA SW / 846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste Physycal/Chemical Methods*, volume 1, revisão 2 e 3, 1996 e a determinação por espectrofotometria de UV/visível conforme *Standard Methods for Examination of water and wastewater, 18ª edição, 1992 – CN E*.

Os sulfetos foram extraídos conforme *US EPA SW / 846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste Physycal/Chemical Methods*, volume 1. rev. 3, 1996 e a determinação foi feita por titulação conforme método 9034 rev. 0, 1996.

4.3.5 Determinação do teor de umidade das amostras

A umidade natural dos resíduos foi determinada pelo método de secagem em estufa. Nesse método, as amostras dos resíduos são previamente pesadas e submetidas a secagem em estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até que seja constatada a constância da massa. Atingido esse ponto, considera-se que toda a água livre presente na amostra original foi eliminada.

4.4 CÁLCULO DO EFEITO DA ADIÇÃO E DILUIÇÃO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO TEÓRICA

O cálculo do efeito da diluição ou adição é necessário, para corrigir a esperada alteração na concentração dos elementos de interesse, decorrente da adição dos materiais usados no processo de S/E.

O valor obtido desse cálculo leva a obtenção da composição teórica esperada. Esses valores são mostrados nas tabelas que apresentam a composição química da fração sólida dos resíduos, no item 5.

A possível alteração no resultado da concentração pode se dar de duas maneiras: (i) diluição, quando a quantidade total do elemento dividida pela massa total da mistura resultar em uma concentração menor que a do elemento presente no resíduo antes do processo, ou (ii) adição, quando a concentração esperada após o processo for maior do que a concentração do elemento no resíduo antes do processo. Essa última possibilidade é o caso verificado para aqueles elementos que além de estarem presentes no resíduo, encontram-se em quantidades consideráveis na composição dos ingredientes usados no processo.

A equação usada para o cálculo desses efeitos é a mesma (equação 1 para o resíduo pré-tratado e 2 para o tratado), sendo que o resultado é que definirá se o resíduo sofreu adição ou diluição.

Nessas equações além de considerar a composição do metal em cada material do processo, logicamente que se considera a concentração do metal no resíduo bruto.

Um detalhe importante, entretanto, é que são feitas as correções para descontar a umidade característica de cada resíduo bruto, quando se faz o cálculo da quantidade de metal presente na massa utilizada do resíduo bruto.

Concentração do metal, [M], no resíduo pré-tratado, em mg/L:

$$[M] = [1 \times [M] \text{ na argila} + 2 \times [M] \text{ na cal} + [M] \text{ no resíduo bruto} \times (100 - \% \text{ umidade do resíduo bruto}) / 3] / 6. \quad \text{(Equação 1)}$$

Concentração do metal, [M], no resíduo tratado, em mg/L:

$$[M] = [6 \times [M] \text{ no resíduo pré-tratado} + 4 \times [M] \text{ no cimento} + 2 \times [M] \text{ na areia}] / 18. \quad \text{(Equação 2)}$$

5 RESULTADOS

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho. As discussões referentes a esses resultados são feitas no capítulo 6.

5.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS

A identificação do processo produtivo de cada resíduo e verificação do enquadramento do mesmo nas listagens dos anexos A ou B da norma ABNT NBR 10004:2004, permite em caso positivo, classificá-lo imediatamente como “Resíduo Classe I – Perigoso”. Como verificado na tabela abaixo, entre os resíduos estudados apenas o resíduo galvânico se encontra nesse caso.

Tabela 4 – Classificação da periculosidade segundo a identificação do processo produtivo dos resíduos brutos

Nome do resíduo	Processo produtivo	Consta na listagem dos anexos A e B - Se sim resíduo, o resíduo é perigoso.
Resíduo Galvânico	Produção de metais sanitários	Sim
Resíduo Metalúrgico	Produção de máquinas agrícolas	Não
Resíduo Têxtil 1	Indústria têxtil	Não
Resíduo Têxtil 2	Indústria têxtil	Não
Resíduo automotivo	Indústria de Pneus	Não

Fonte: Do próprio autor, 2007

Uma segunda maneira de classificação é avaliar a periculosidade do resíduo em termos de sua **toxicidade**. Segundo a norma citada, o resíduo será classificado como “Resíduo Classe I – Perigoso”, se ele *“possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade”*.

Para tanto, foi necessário a realização da caracterização química da fração sólida dos resíduos brutos apresentada no item a seguir.

5.1.1 Caracterização química

Os resultados da caracterização química da fração sólida para todos os resíduos brutos encontram-se na tabela 5. Os valores apresentados para cada resíduo representam a média de três resultados obtidos, e também são apresentados os valores dos desvios padrões. Observa-se na Tabela 5 que os resíduos estudados são matrizes complexas de composição muito variável em sua composição.

Tabela 5 – Caracterização química da fração sólida dos resíduos brutos (valores médios e desvios padrão; $n = 3$)

Parâmetro analisado (mg/kg)	Resíduo Galvânico	Resíduo Metalúrgico	Resíduo Têxtil 1	Resíduo Têxtil 2	Resíduo Automotivo
Alumínio (Al)	10742 ±543	9556 ±403	14796±659	10976 ±476	12351±397
Antimônio (Sb)	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5
Arsênio (As)	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5
Bário (Ba)	33395±297	49,7±0,6	131,0±1,4	ND 1	91,4±1,1
Berílio (Be)	ND 0,5	ND 1	ND 1	ND 1	ND 1
Cádmio (Cd)	3,49±0,2	ND 0,5	0,99±0,1	ND 0,5	ND 0,5
Cálcio (Ca)	23568±372	40688±559	7645±144	658±21	3206 ±62
Chumbo (Pb)	300±9,1	35,2±4,1	56,5 ±4,8	ND 5	13,7±1,4
Cianetos reativos (comoHCN)	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1
Cianetos totais (CN)	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1	ND 0,1
Cobalto (Co)	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5
Cobre (Cu)	8897±31	19,1±0,7	63,0±2,1	79,5±3	48,7±1,8
Cromo total (Cr)	5082±87	7,21±0,39	50,61±1,4	4,87±0,12	237±6
Ferro (Fe)	1163±18	1257±30	1839±34	1929±47	1911±41
Fluoretos (F)	80,9± 1,1	ND 2,5	6,67±0,50	ND 2,5	ND 2,5
Manganês (Mn)	148±1,6	42,1	27,7 ±0,9	49,1 ±1,2	24,4 ±0,8
Mercúrio (Hg)	ND 2,5	ND 2,5	ND 2,5	ND 2,5	ND 2,5
Molibdênio (Mo)	ND 10,0	41,6 ±1,7	ND 10	ND 10	ND 10
Níquel (Ni)	8283±100	ND 1	5,73±0,4	2,60±0,3	2,87±0,3
pH	8,1	9,5	7,2	7,2	5,6
Potássio (K)	188±2	42,7± 0,5	58,7± 0,4	80,4±0,6	30,4±0,3
Selênio	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5
Silício (Si)	71956 ±659	11238±198	59200 ±301	4083±72	5600±45
Sódio (Na)	875±13	262±6	334±8	790±14	268±6
Sulfetos reativos (como H ₂ S)	ND 22	ND 22	ND 22	ND 22	ND 22
Tálio (Ti)	ND 10	ND 10	ND 10	ND 10	ND 10
Vanádio (V)	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5	ND 5
Zinco (Zn)	1380±21	174±2	199 ±3	21,0 ±0,9	414±5

Obs: ND: não detectado em nível de.

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.1.2 Determinação do teor de umidade

Os resultados obtidos na determinação da umidade das amostras brutas são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Teor percentual de umidade das amostras

Amostra	%
Resíduo 1 - Galvânico	45,3 ± 0,15
Resíduo 2 – Metalúrgico	41,6 ± 0,11
Resíduo 3 – Têxtil 1	30,6 ± 0,17
Resíduo 4 – Têxtil 2	34,6 ± 0,14
Resíduo 5 – Automotivo	26,4 ± 0,13

Fonte: Do próprio autor, 2007

É importante lembrar que as quantidades em massa de cada material utilizadas na etapa de pré-tratamento, se referem ao resíduo úmido na forma original.

5.2 OBTENÇÃO DO RESÍDUO PRÉ-TRATADO

O pré-tratamento, conforme apresentado no item 4, consiste no processo de mistura do resíduo bruto úmido com argila e cal virgem e posterior repouso por 7 dias. A cal virgem utilizada, como se sabe, é composta de óxido de cálcio, que em contato com a água leva à formação de Ca(OH)_2 com liberação de calor. Essa liberação de calor foi acompanhada por meio da medição da temperatura na mistura característica, sendo que a temperatura diminuiu espontaneamente após o período de 7 dias. Isso justifica o intervalo de repouso adotado.

O material obtido nessa etapa do processo, um pó seco, grosso e de coloração branca, apresentou grande melhoria nas suas características para manejo, quando comparado ao resíduo bruto. É importante lembrar que este é um dos objetivos da S/E de resíduos.

5.3 OBTENÇÃO DO RESÍDUO TRATADO

A etapa do tratamento, conforme apresentado no item 4, consiste em misturar areia, água e cimento Portland ao resíduo pré-tratado, obtido anteriormente, e posteriormente levar a mistura aos moldes, para o repouso de 28 dias e obtenção da matriz sólida. O repouso de 28 dias é o período suficiente para que ocorram as reações de hidratação que irão conferir as características de resistência e dureza ao material (conhecido como tempo de cura do cimento).

O material obtido nessa etapa do processo é um bloco sólido hexagonal compacto. Embora não fosse objetivo do presente trabalho realizar estudos de caracterização física dessas matrizes, o teste de resistência à compressão foi efetuado e a média dos valores obtidos ficou em torno de 37,4 MPa (C.V.= 7,9; $n = 6$), o que assegura um valor compatível com as exigências normativas para que esta lajota seja usada na pavimentação, para qual o valor mínimo indicado pela ABNT (1987) é de 35 MPa. A figura 8 apresenta a mistura do resíduo tratado indo para os moldes que permitirão a obtenção da matriz sólida.



Figura 8 – Mistura do resíduo tratado sendo acomodada nos moldes.

5.4 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Os itens 5.4.1 até 5.4.5, apresentados a seguir, mostram os valores obtidos para os ensaios de lixiviação e solubilização para todos os resíduos estudados.

São apresentados os resíduo na forma bruta, ou seja, não tratada, na forma pré-tratada e na forma tratada. Os valores correspondem ao valor médio de três determinações para cada amostra e são apresentados juntamente com os respectivos desvios padrões. Os valores dos limites máximos no lixiviado correspondem àqueles estabelecidos no anexo F da norma NBR 10004:2004, e os valores dos limites máximos nos solubilizados são os estabelecidos no anexo G da mesma norma.

5.4.1 Resíduo galvânico

As tabelas 7 e 8 apresentam os resultados para a caracterização química dos extratos obtidos respectivamente dos testes de lixiviação e de solubilização para o resíduo Galvânico nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 7 – Ensaio de lixiviação para o resíduo galvânico

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			ABNT
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	Limite máximo no lixiviado (mg/L)
pH	4,9±0,1	12,5±0,1	7,1±0,1	
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Bário	0,06± 0,009	10,84±0,1	0,89±0,02	70,0
Cádmio	0,12±0,03	ND	ND	0,5
Chumbo	0,12±0,01	ND	ND	1,0
Cromo total	9,09±0,1	0,08±0,001	ND	5,0
Fluoreto	3,8±0,2	1,0±0,1	3,3±0,1	150
Mercurio	ND 0,001	ND 0,001	ND 0,001	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	5,0
Selênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

Embora o teste de lixiviação tenha sido suficiente para classificar o resíduo galvânico bruto, foi efetuado mesmo assim o teste de solubilização, conforme mostra a tabela 8, a seguir, para a posterior comparação com as formas pré-tratada e tratada do resíduo.

Tabela 8 - Ensaio de solubilização para o resíduo galvânico

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			ABNT - Limite máximo no solubilizado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	8,1±0,1	12,9±0,2	12,7±0,1	
Alumínio	0,17±0,01	0,14±0,01	0,41±0,02	0,2
Arsênio	ND	ND	ND	0,01
Bário	ND	4,37±0,09	5,92±0,08	0,7
Cádmio	ND	ND	ND	0,005
Chumbo	ND	ND	ND	0,05
Cianeto	ND	ND	ND	0,07
Cobre	0,11±0,02	0,15±0,01	ND	2,0
Cromo total	ND	0,20±0,01	ND	0,05
Ferro	ND	ND	ND	0,3
Manganês	0,14±0,009	ND	ND	0,1
Prata	ND	ND	ND	0,05
Zinco	ND	0,02±0,002	0,02±0,008	5,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.4.2 Resíduo metalúrgico

A tabela 9 apresenta os valores obtidos nos testes de lixiviação do resíduo metalúrgico nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 9 – Ensaio de lixiviação para o resíduo metalúrgico

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			ABNT - Limite máximo no lixiviado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	8,9±0,0	12,5±0,1	7,1±0,1	
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Bário	0,22±0,03	1,71±0,0	0,29±0,03	70,0
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,5
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	5,0
Fluoreto	0,2±0,05	1,0±0,09	3,1±0,2	150
Mercúrio	0,002±0,001	ND 0,001	ND 0,001	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	5,0
Selênio	ND 0,01	ND 0,01	ND 0,01	1,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

A tabela 10 apresenta os valores obtidos nos testes de solubilização do resíduo metalúrgico nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 10 - Ensaio de solubilização para o resíduo metalúrgico

Parâmetro	Valor encontrado Mg/L			ABNT - Limite máximo no solubilizado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	10,5±0,1	12,5±0,2	12,6±0,1	
Alumínio	59,8±0,9	0,20±0,02	0,38±0,03	0,2
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,01
Bário	ND 0,01	1,53±0,03	1,27±0,05	0,7
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,005
Chumbo	0,46±0,01	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Cianeto	ND 0,017	ND 0,017	ND 0,017	0,07
Cobre	0,67±0,01	0,11±0,01	ND 0,05	2,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	0,05
Ferro	0,48±0,009	0,05±0,01	ND 0,05	0,3
Manganês	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Zinco	ND 0,01	ND 0,01	ND 0,01	5,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.4.3 Resíduo Têxtil 1

A tabela 11, abaixo, apresenta os valores obtidos nos testes de lixiviação para o resíduo Têxtil 1 nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 11 - Ensaio de lixiviação para o resíduo têxtil 1

Parâmetro	Valor encontrado Mg/L			ABNT - Limite máximo no lixiviado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	5,0±0,09	12,5±0,1	7,1±0,1	
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Bário	0,23± 0,02	3,2±0,1	0,43±0,03	70,0
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,5
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	5,0
Fluoreto	0,2±0,04	0,9±0,1	3,0±0,2	150
Mercurio	ND 0,001	ND 0,001	ND 0,001	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	5,0
Selênio	ND 0,01	ND 0,01	ND 0,01	1,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

A tabela 12 apresenta os valores obtidos nos testes de solubilização do resíduo Têxtil 1 nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 12 – Ensaio de solubilização para o resíduo têxtil 1

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			Limite máximo no solubilizado
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	8,1±0,1	12,6±0,2	12,7±0,2	
Alumínio	ND 0,05	0,17±0,02	0,41±0,03	0,2
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,01
Bário	ND 0,01	1,97±0,02	1,33±0,2	0,7
Cádmio	ND 0,005	ND 0,05	ND 0,05	0,005
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Cianeto	ND 0,017	ND 0,017	ND 0,017	0,07
Cobre	ND 0,05	0,11±0,02	ND 0,05	2,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	0,05
Ferro	ND 0,05	0,09±0,009	0,07±0,01	0,3
Manganês	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Zinco	0,04±0,01	ND 0,01	ND 0,01	5,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.4.4 Resíduo têxtil 2

A tabela 13 apresenta os valores obtidos nos testes de lixiviação do resíduo têxtil 2 nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 13 - Ensaio de lixiviação para o resíduo têxtil 2

Parâmetro	Valor encontrado Mg/L			ABNT - Limite máximo no lixiviado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	4,9±0,2	12,5±0,3	6,9±0,2	
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Bário	ND 0,01	1,37±0,5	0,47±0,2	70,0
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,5
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	5,0
Fluoreto	ND 0,1	0,8±0,02	3,4±0,2	150
Mercurio	ND 0,001	ND 0,001	ND 0,001	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	5,0
Selênio	ND 0,01	ND 0,01	ND 0,01	1,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

A tabela 14 apresenta os valores obtidos nos testes de solubilização do resíduo têxtil 2 nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 14 - Ensaio de solubilização para o resíduo têxtil 2

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			Limite máximo no solubilizado
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	8,2±0,2	12,4±0,2	12,7±0,3	
Alumínio	9,98±0,1	0,06±0,007	0,37±0,005	0,2
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,01
Bário	ND 0,01	0,78±0,03	1,56±0,05	0,7
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,005
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Cianeto	ND 0,017	ND 0,017	ND 0,017	0,07
Cobre	ND 0,05	0,72±0,03	ND 0,05	2,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	0,05
Ferro	2,85±0,02	ND 0,05	ND 0,05	0,3
Manganês	0,24±0,04	ND 0,005	ND 0,005	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Zinco	0,26±0,05	0,04±0,01	ND 0,01	5,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.4.5 Resíduo automotivo

A tabela 15 apresenta os valores obtidos nos testes de lixiviação do resíduo automotivo nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 15 - Ensaio de lixiviação para o resíduo automotivo

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			Limite máximo no lixiviado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	5,2± 0,1	12,5±0,2	7,3± 0,2	
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Bário	2,87± 0,2	1,47±0,1	0,37± 0,1	70,0
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,5
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	1,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	5,0
Fluoreto	0,1±0,009	1,0±0,01	2,5±0,2	150
Mercurio	ND 0,001	ND 0,001	ND 0,001	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	5,0
Selênio	ND 0,01	ND 0,01	ND 0,01	1,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

A tabela 16 apresenta os valores obtidos nos testes de solubilização do resíduo automotivo nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 16 - Ensaio de solubilização para o resíduo automotivo

Parâmetro	Valor encontrado mg/L			ABNT - Limite máximo no solubilizado mg/L
	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado	Resíduo tratado	
pH	5,8±0,2	12,5±0,1	12,7±0,1	
Alumínio	0,18±0,01	0,06±0,005	0,35±0,01	0,2
Arsênio	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,01
Bário	4,95±0,2	1,56±0,1	0,93±0,1	0,7
Cádmio	ND 0,005	ND 0,005	ND 0,005	0,005
Chumbo	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Cianeto	ND 0,017	ND 0,017	ND 0,017	0,07
Cobre	ND 0,05	0,15±0,01	ND 0,05	2,0
Cromo total	ND 0,02	ND 0,02	ND 0,02	0,05
Ferro	108±1	ND 0,05	0,07±0,002	0,3
Manganês	4,87±0,02	ND 0,05	ND 0,05	0,1
Prata	ND 0,05	ND 0,05	ND 0,05	0,05
Zinco	0,16±0,03	0,01±0,009	ND 0,01±0,005	5,0

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.5 DETERMINAÇÕES DE Ca E Pb NAS FRAÇÕES SÓLIDAS DOS RESÍDUOS BRUTOS, PRÉ-TRATADOS E TRATADOS

As tabelas 17 a 20, mostradas a seguir, apresentam os resultados obtidos para a determinação do Ca e do Pb total presentes nas frações sólidas de quatro dos cinco resíduos estudados. Os valores experimentais foram extraídos da tabela 5. Somente para o resíduo têxtil 2 essas determinações não foram realizadas, já que a análise de caracterização química apresentada na tabela 5, mostrou que esse resíduo bruto não possui o chumbo, ou possui em uma quantidade inferior ao limite de detecção.

5.5.1 Resíduo Galvânico

A tabela 17 apresenta os valores obtidos nas determinações de Ca e Pb para o resíduo galvânico nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 17 – Determinação de Ca e Pb na fração sólida do resíduo GALVÂNICO . Concentrações em mg/kg

Parâmetro	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado		Resíduo tratado	
	Composição Experimental	Composição Teórica	Composição Experimental	Composição Teórica	Composição Experimental
pH	8,1		12,8		12,6
Cálcio (Ca)	23568	140628	111686	120987	54389
Chumbo (Pb)	300	82,05	32,1	27,35	ND 5

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.5.2 Resíduo Metalúrgico

A tabela 18 apresenta os valores obtidos nas determinações de Ca e Pb para o resíduo metalúrgico nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 18 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida do resíduo METALÚRGICO Concentrações em mg/kg

Parâmetro	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado		Resíduo tratado	
	Composição Experimental	Composição teórica	Composição Experimental	Composição Teórica	Composição Experimental
pH	9,5		12,8		12,6
Cálcio (Ca)	40688	146063	111258	122907	61619
Chumbo (Pb)	35,2	10,28	7,95	3,42	ND 5

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.5.3 Resíduo Têxtil 1

A tabela 19 apresenta os valores obtidos nas determinações de Ca e Pb para o resíduo têxtil 1 nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 19 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida do Resíduo têxtil 1 Concentrações em mg/kg

Parâmetro	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado		Resíduo tratado	
	Composição Experimental	Composição teórica	Composição Experimental	Composição Teórica	Composição Experimental
pH	7,2		12,8		12,6
Cálcio (Ca)	7645	136834	91069	119831	64180
Chumbo (Pb)	56,5	19,6	9,39	6,53	ND 5

Fonte: Do próprio autor, 2007

5.5.4 Resíduo Automotivo

A tabela 20 apresenta os valores obtidos nas determinações de Ca e Pb para o resíduo automotivo nas formas bruta, pré-tratada e tratada.

Tabela 20 - Determinação de Ca e Pb na fração sólida do resíduo AUTOMOTIVO. Concentrações em mg/kg

Parâmetro	Resíduo bruto	Resíduo pré-tratado		Resíduo tratado	
	Composição Experimental	Composição Teórica	Composição experimental	Composição Teórica	Composição experimental
pH	5,6		12,8		12,6
Cálcio (Ca)	3206	135631	93344	119340	60982
Chumbo (Pb)	13,7	5,04	4,80	1,68	ND 5

Fonte: Do próprio autor, 2007

6 DISCUSSÃO

O presente capítulo é apresentado em duas partes: a “PARTE A” discute a avaliação da eficiência do processo S/E com base na comparação direta dos resultados obtidos a partir dos testes de lixiviação e solubilização com base nas normas brasileiras. A “PARTE B” discute a verificação dos indícios da ocorrência de mecanismos de imobilização, com base nos resultados obtidos na análise química da fração sólida dos resíduos processados. Também se discute nessa segunda parte a eficiência geral do processo levando em consideração os resultados apresentados nas duas partes.

Parte A – Avaliação da eficiência do processo sob o aspecto da regulamentação ambiental.

6.1 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS BRUTOS

A identificação do processo produtivo de cada resíduo e verificação do enquadramento do mesmo nas listagens dos anexos A ou B da norma NBR 10004:2004, tabela 4, permitiu classificar apenas o resíduo galvânico como classe I perigoso. No entanto, dos resultados da caracterização química da fração sólida dos resíduos não tratados (tabela 5), foi possível verificar que TODOS os resíduos brutos contêm em sua composição substâncias que conferem periculosidade ao resíduo (tabela 21).

Tabela 21 – Classificação do resíduo bruto com base na composição da fração sólida

Nome do resíduo	Presença de substâncias nos resíduos, que conferem periculosidade, segundo NBR 10004
Resíduo Galvânico	Pb, Ba, Cd, Cr, Ni
Resíduo Metalúrgico	Ba, Pb, Cr
Resíduo Têxtil 1	Ba, Cd, Pb, Cr, Ni
Resíduo Têxtil 2	Cr, Ni
Resíduo automotivo	Ba, Pb, Cr, Ni

Fonte: Do próprio autor, 2007

A norma NBR 10004 deixa claro que aqueles resíduos que possuem em sua composição, pelo menos uma substância constante no anexo C devem ser classificados como “Resíduo Classe I – Perigoso”. No entanto, como não existem regulamentações específicas para os resíduos tratados por S/E, se eles forem submetidos a esse mesmo critério de classificação, eles também deverão ser classificados como “Resíduo Classe I – Perigoso”. Por isso uma importante consideração deve ser feita para diferenciar o resíduo bruto do tratado. Sendo os resíduos brutos de consistência semi-sólida e considerando o fato de que não possuem em sua composição substâncias imobilizadoras, é possível concluir que os constituintes tóxicos presentes nele podem prontamente se disponibilizarem ao meio ambiente, caso encontrem as condições adequadas, sendo coerente portanto a classificação de “Resíduo Classe I – Perigoso”. No entanto para os resíduos tratados, além de terem passado por uma etapa de estabilização para conversão dos contaminantes em formas menos solúveis, eles encontram-se, assim se espera, imobilizados no interior de uma matriz de cimento onde mecanismos de fixação física e química estão presentes. Portanto para esses resíduos tratados, desde que fique assegurada a ocorrência de mecanismos efetivos de imobilização, é coerente considerar que eles sejam classificados não com base na composição total do material, mas sim através dos testes de lixiviação e solubilização.

6.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

As tabelas apresentadas no item 5.4, mostram os resultados para os ensaios de lixiviação e solubilização de todos os resíduos. Os materiais que apresentam valor acima do limite máximo nos ensaios de lixiviação, são classificados como resíduo classe I – perigoso. Valores abaixo do limite máximo, permite classificar o resíduo como classe II – não-perigoso, e nesse caso, é necessário verificar os resultados dos testes de solubilização, para saber a sub-classificação do resíduo classe II, ou seja, se ele é classe II A – não perigoso e não inerte, para os que apresentarem valores acima do limite máximo, ou se ele é classe II B – não perigoso – inerte, caso os valores fiquem abaixo do limite máximo permitido.

6.2.1 Sobre os resultados para os resíduos na forma Bruta

É possível verificar com base nos resultados dos testes de solubilização que os resíduos METALÚRGICO, TÊXTIL 2 E AUTOMOTIVO na forma BRUTA, recebem todos a classificação de classe II A – não perigoso – não inerte (tabelas 10, 14 e 16). O resíduo TÊXTIL 1 BRUTO recebe a classificação de classe II B – não perigoso e inerte (tabela 12).

De acordo com a tabela 7, o parâmetro que permitiu classificar o resíduo galvânico bruto como classe I – perigoso, pelo teste de lixiviação, foi o cromo total, cujo valor encontrado foi de 9,09 mg/L, enquanto que o limite máximo permitido é de 5,0 mg/L.

Para o resíduo metalúrgico bruto, classificado como classe II não perigoso, os parâmetros alumínio, chumbo e ferro apresentam valores acima do máximo permitido no teste de solubilização, o que permite então classificá-lo como resíduo classe II A - não perigoso – não inerte.

O resíduo têxtil 1 bruto, classificado como classe II não perigoso no teste de lixiviação, recebe a sub-classificação de classe II B – não perigoso e inerte, já que no teste de solubilização, apresentou valores abaixo do limite máximo permitido.

O resíduo têxtil 2 foi classificado como classe II não perigoso com base no teste de lixiviação, tabela 13. No teste de solubilização, tabela 14, ele pode ser classificado como classe II A – não inerte, devido aos parâmetros alumínio e ferro apresentaram valores acima do máximo permitido.

O resíduo bruto automotivo apresenta valores para os parâmetros de lixiviação abaixo do limite máximo, tabela 15, o que permite classificá-lo como resíduo classe II – não perigoso. Os resultados do teste de solubilização, apresentados na tabela 16, mostram que os valores para os parâmetros bário, ferro e manganês estão acima do máximo permitido, o que permite classificá-lo como classe II A – não inerte.

Considerações

Dos resultados de lixiviação e solubilização apresentados para os resíduos brutos, o único resíduo bruto que pode ser classificado como classe I perigoso é o resíduo bruto GALVÂNICO. Os demais resíduos brutos são todos classificados como classe II – não perigoso, sendo os resíduos METALÚRGICO, TÊXTIL 2 E

AUTOMOTIVO classe II A – não perigoso – não inerte, e o resíduo TÊXTIL 1 classe II B – não perigoso e inerte.

Aqui verifica-se uma contradição da norma, onde segundo os critérios de avaliação por lixiviação e solubilização os resíduos METALÚRGICO, TÊXTIL 1, TÊXTIL 2 E AUTOMOTIVO recebem a classificação de classe II – não perigoso, e sob um outro critério de avaliação, toxicidade (caracterizada pela presença de substâncias tóxicas constantes na listagem da norma) recebem a classificação de classe I perigoso (tabela 21). Apenas o resíduo bruto GALVÂNICO apresentou uma mesma classificação (classe I – perigoso) nos dois critérios.

Esse fato demonstra uma limitação da norma no que se refere ao aspecto técnico da classificação. Embora 4 das 5 amostras de resíduos brutos tenham tido classificação de resíduo classe II não perigoso, com base na lixiviação e solubilização, esta não é uma informação correta como ficou evidenciado na tabela 21, mostrando a presença das substâncias que classificam esses resíduos como perigosos. Embora tais substâncias não tenham sido lixiviadas/solubilizadas, mesmo estando presentes no resíduo bruto, não se pode afirmar que elas continuarão a ter essa “estabilidade” a longo prazo quando em contato com o ambiente, pois em se tratando de matrizes complexas, a previsão de sua estabilidade é difícil de determinar. Isso porque essa aparente estabilidade dos contaminantes no resíduo bruto, foi consequência do processo de floculação/coagulação realizado nas Estações de Tratamento na origem de cada resíduo. Sabe-se que os agentes usados nesses processos de floculação e coagulação são sais como sulfato de alumínio e polímeros comerciais que visam através de mecanismos de precipitação, adsorção e floculação diminuir a solubilidade dos contaminantes. No entanto esse é apenas um processo de pré-tratamento, e não há evidências de que ele seja capaz de conferir ao lodo residual gerado uma estabilidade a longo prazo, suficiente para resistir as intempéries por exemplo a que estaria sujeito se disposto num aterro a céu aberto. Com isso fica evidente que tais resíduos brutos, constituídos de lodo industrial, caracterizam-se realmente como resíduo classe I – perigoso, e por isso há a necessidade de se assegurar que os mesmos tenham o seu potencial poluidor diminuído antes de qualquer tipo de contato com o ambiente. A verificação da conquista desse objetivo, na etapa de pré-tratamento e tratamento é discutida a seguir.

6.2.2 Sobre os resultados para os resíduos na forma PRÉ-TRATADA

Os resultados dos ensaios com base nos testes de lixiviação e solubilização para a classificação dos resíduos na forma pré-tratada (tabelas do item 5.4), permitem concluir que todos eles se enquadram na categoria de resíduo classe II – A – não perigoso – não inerte. O principal parâmetro que fez com que todos esses resíduos fossem classificados como classe II A – não perigoso – não inerte, ao invés de classe II B – não perigoso – inerte, foi o valor acima do máximo permitido encontrado para a concentração do bário.

As tabelas do item 5.4 permitem verificar que com exceção do resíduo têxtil 2, o bário aparece na composição de todos os demais resíduos brutos em quantidades bastante significativas. Além disso, as tabelas no APÊNDICE, mostrando a caracterização química dos materiais usados no processo S/E, mostram que esse elemento também está presente em grande quantidade em todos esses materiais. Para esse elemento, a sua elevada concentração deve estar tendo um papel fundamental na limitação de sua imobilização. Um fato curioso é que as concentrações de bário para os lixiviados e solubilizados das formas brutas dos resíduos (tabelas do item 5.4) com exceção apenas para o resíduo automotivo, todos os valores são menores do que para as respectivas formas pré-tratadas. Isso se deve a utilização de sulfatos, nas estações industriais que geraram o lodo, e que é responsável pela formação do sulfato de bário, uma das poucas formas insolúveis desse elemento.

Tanto para os extratos líquidos dos lixiviados como dos solubilizados dos resíduos na forma pré-tratada, o valor de pH para todos eles ficou em torno de 12,5. É sabido que em tal valor a grande maioria dos metais apresenta-se na forma de hidróxidos insolúveis, embora para alguns deles, o caráter anfotérico permita uma ressolubilização como o caso do Zn.

Os resíduos têxtil 1, têxtil 2 e automotivo apresentaram na forma bruta valores de concentração para o zinco, em mg/L, iguais a: 0,04, 0,26 e 0,16 respectivamente, e para a forma pré-tratada desses resíduos, os valores foram: <0,01, 0,04 e 0,01 respectivamente. Ou seja, houve uma diminuição na concentração do Zn na forma pré-tratada.

Considerando que a proporção do resíduo bruto contida no resíduo pré-tratado é de 50%, e, portanto, considerando o efeito da diluição (item 4.4), os valores esperados para o Zn nos solubilizados dos resíduos pré-tratados deveriam ser iguais a metade do valor dos resíduos brutos, ou seja: 0,02, 0,13 e 0,08. No entanto, observa-se que os valores experimentais ficaram abaixo do esperado, evidenciando a ocorrência de algum tipo de imobilização do zinco.

Sabe-se que para valores de pH muito básico ($> 11,5$) existe uma limitação na solubilidade, a qual alguns autores (MOLLAH *et al*, 1992a; PARK, 2000), atribuem a uma grande solubilização de Ca^{2+} e a subsequente precipitação de compostos duplos de cálcio e zinco, como o $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este possivelmente deve ser o mecanismo predominante para explicar a diminuição observada na concentração do zinco presente nos resíduos pré-tratados comparados aos resíduos brutos.

Uma verificação dos valores da tabela 5 permite observar que os resíduos brutos GALVÂNICO e TÊXTIL 1, possuem em sua composição sólida o metal cádmio nas concentrações, em mg/kg, 3,49 e 0,99 respectivamente. Para o resíduo galvânico foi possível observar a presença do Cd no líquido lixiviado do resíduo bruto, na concentração de 0,12 mg/L. Para o lixiviado desse resíduo na forma pré-tratada, o Cd não foi detectado. Ainda que se considere o efeito da diluição, esperaria-se um valor igual a metade do valor anterior, ou seja, 0,06 mg/L. Já que o limite de detecção para essa determinação é de 0,005 mg/L, e portanto não se trata de limitação do aparelho, é possível concluir que o Cd não foi detectado no lixiviado do resíduo pré-tratado devido a alguma forma de imobilização sofrida.

O fenômeno de redissolução em pH muito alto para o Cd não é observado. De acordo com Mollah *et al.*, 1992b, pode ser observado que, acima de pH 8,0, onde as concentrações de Cd são sempre menores do que em outros valores de pH, o Cd é capaz de formar, na presença de cálcio, o precipitado $\text{CaCd}(\text{OH})_4$, e isso explicaria a baixa mobilidade desse metal nessas condições.

Outro resíduo bruto que contém cádmio é o resíduo galvânico, que apresenta um valor de pH igual 8,1 para o solubilizado (tabela 8) ou seja, um pH que também pode ser suficiente para a formação do precipitado mostrado acima. Como no teste de solubilização não são feitos ajuste de pH, é de se esperar que esse seja o pH aproximado do resíduo original, e que, portanto ele pode já no processo feito na estação de tratamento, o qual gera lodo contendo os contaminantes precipitados e /ou floculados, ter produzido o $\text{CaCd}(\text{OH})_4$. Essa tese também é defendida por

alguns autores que consideram possível a formação de precipitados na forma de hidróxidos duplos com cálcio, para os metais Cd, Cr e Ni (FEITKNECHT e SCHINDLER, 1963), durante a formação do lodo se o cálcio estiver presente. Ao que tudo indica esse deve ter sido o caso também no presente trabalho, já que para todos os resíduos brutos que possuem Cd (o galvanico e o têxtil 1) e Cr (todos os resíduos), tabela 8, foi encontrada uma quantidade considerável de cálcio, e em nenhum dos casos, para os resíduos brutos, houve liberação de Cd e Cr, nos testes de lixiviação e de solubilização, onde o pH era básico (metalúrgico tabela 9 e 10; têxtil 1, tabela 12 e têxtil 2, tabela 14).

Em relação ao metal Pb, a tabela 8 mostra que ele está presente em 4 dos cinco resíduos brutos. São eles: galvanico, metalúrgico, têxtil 1 e automotivo. As concentrações, em mg/kg, em que o Pb aparece são respectivamente: 300, 35,2, 56,5, 13,7. Nos resultados dos testes de solubilização, item 5.4, verifica-se que para esses resíduos brutos, os respectivos valores de pH das soluções são: 8,1, 10,5, 8,1 e 5,8. Sabe-se que o Pb apresenta conhecido caráter anfotérico. Ele é insolúvel na forma de hidróxido no intervalo de 7 a 11 (BISHOP, 1995; SHIVELEY *et al*, 1986; CONNER, 1990), e mais recentemente Halim *et al*, 2004, observaram que o hidróxido de chumbo é capaz de começar a se formar em pH 5,0, em matrizes tratadas por S/E. Em valores de pH fora desse intervalo espera-se que o Pb apresente alguma solubilidade.

Assim, é possível estimar que se o Pb estiver sujeito a esse mecanismo de precipitação do hidróxido no resíduo bruto, os resíduos brutos galvanico e o têxtil 1, ambos com pH 8,1, e o automotivo, pH 5,8, não devem apresentar o metal Pb no solubilizado. Isto é o que realmente acontece, conforme se verifica nas tabelas 8,12 e 16. Da mesma forma, seria esperado que o Pb aparecesse no solubilizado dos resíduos bruto metalúrgico, cujo pH, igual a 10,5 está bem próximo de 11, valor acima do qual ele se torna solúvel. Isto também é verificado, como mostra a tabela 10, onde o Pb aparece no solubilizado em concentração igual a 0,46 mg/L. Como para todos os resíduos BRUTOS contendo Pb os valores obtidos estão de acordo com a hipótese levantada, referente ao mecanismo de precipitação do hidróxido de chumbo e seu caráter anfótero, ao que tudo indica, esse deve ter sido realmente o mecanismo de imobilização do chumbo nas amostras brutas, tendo como origem os respectivos pré-tratamentos para a formação do lodo, feitos nas indústrias de onde originaram os resíduos.

No presente trabalho, o pré-tratamento realizado com os mesmos resíduos brutos, considerados anteriormente, leva a obtenção de resultados que permitem descartar o mecanismo de formação do hidróxido de chumbo na forma pré-tratada. Se tal mecanismo fosse verdadeiro, o chumbo deveria ser detectado tanto nos lixiviados como nos solubilizados dos resíduos PRÉ-TRATADOS, onde o pH para todos eles foi igual ou superior a 12,4 (tabelas do item 5.4). Como isso não ocorreu, é possível que um outro mecanismo de imobilização do Pb deva estar ocorrendo para essas amostras pré-tratadas.

Considerando que no processo de pré-tratamento são utilizados cal virgem (33%) e argila comercial (16%), é de se esperar que nessa etapa outros processos além da estabilização química dos contaminantes em decorrência da elevação do pH, devido a adição da cal, estejam ocorrendo. Principalmente em função da presença da argila utilizada, a qual é composta de silicatos de alumínio, ferro e magnésio, o que faz com que, quando misturada com água na presença de cal, apresente propriedades pozolânicas. Assim, além das propriedades de adsorção e troca iônica decorrente de suas redes de silicatos, a argila é capaz de imobilizar alguns contaminantes durante a formação de seus compostos pozolânicos, e esse pode ser o mecanismo para explicar a imobilização do Pb nas amostras pré-tratadas. Um dos compostos da hidratação do cimento e também das pozolâneas é o CSH, silicato de cálcio hidratado. Thevenin e Pera (1999) verificaram que o Pb sofre imobilização durante a formação do CSH, pela sua capacidade de se ligar a esse composto, gerando o Pb-C-S-H. Bishop (1986), afirma que a imobilização do Pb deve-se a dois fenômenos: primeiro a precipitação do hidróxido metálico e depois a encapsulação dele na fase CSH. A precipitação do Pb, na forma de hidróxido, como afirma Bishop (1986), ou de outro sal, e a posterior encapsulação na fase CSH, pode ser uma explicação para a não liberação desse metal nos testes de lixiviação e solubilização com as amostras obtidas da etapa de pré-tratamento. Na parte B da discussão, outros resultados serão discutidos para evidenciar e reforçar essa hipótese.

6.2.3 Sobre os resultados para os resíduos na forma TRATADA

Considerando que o processo de tratamento utiliza o resíduo já pré-tratado, considera-se que aqui também estarão incluídos os mesmos mecanismos de imobilização do pré-tratamento, além logicamente, dos mecanismos específicos exclusivos da etapa de tratamento.

Estes mecanismos exclusivos estão principalmente relacionados aos mecanismos de formação dos compostos de hidratação típicos do cimento, e incluem: (i) os mecanismos físicos, relacionados a formação de barreiras físicas envolvendo o contaminante, e (ii) os mecanismos químicos, responsáveis pela transformação do contaminante em formas mais estáveis, seja pela formação de precipitados, pela inclusão do contaminante na formação de novos compostos, principalmente de fases minerais, seja pelas trocas iônicas nas redes cristalinas ou outras formas.

A quase totalidade dos mecanismos de imobilização se deve aos produtos das reações de hidratação dos constituintes do cimento sendo as principais: (i) as reações de hidratação dos aluminatos de cálcio e (ii) as reações de hidratação dos silicatos de cálcio (item 3.3.1).

As evidências da ocorrência dos diferentes mecanismos serão discutidas de agora em diante juntamente com base na interpretação dos resultados dos testes de lixiviação e solubilização para os resíduos tratados, apresentados no capítulo anterior, item 5.4.

A verificação das tabelas do item 5.4 referentes aos valores dos resíduos TRATADOS permite concluir que todos os resíduos classificam-se como classe II A – não perigoso – não inerte, sendo os principais parâmetros que impedem a classificação como classe II B – não perigoso – inerte, a elevada concentração de bário; assim como observado e discutido anteriormente para os resíduos pré-tratados, e também de alumínio.

Um fato curioso a ser observado é que as concentrações de alumínio presentes nos extratos solubilizados dos resíduos TRATADOS, parece ser independente da concentração inicial de alumínio nos resíduos brutos. A tabela 22, construída com os resultados das tabelas de solubilização do item 5.4, apresenta esses dados.

Tabela 22 – Comparação das concentrações de Al nos solubilizados dos resíduos tratados e brutos. Concentrações em mg/L

parâmetro	galvânico		metalúrgico		têxtil 1		Têxtil 2		automotivo		Limite máx. mg/L
	bruto	Trat.	Bruto	Trat.	bruto	Tratado	bruto	Tratado	bruto	Tratado	
pH	8,1	12,7	10,5	12,6	8,1	12,7	8,2	12,7	5,8	12,7	
Alumínio	0,17	0,41	59,8	0,38	ND	0,41	9,98	0,37	0,18	0,35	0,2

Fonte: Do próprio autor, 2007

É possível verificar na tabela 22 que independente do valor da concentração de alumínio para os resíduos brutos, os valores obtidos para os resíduos tratados ficam todos entre 0,35 a 0,41 mg/L. Isso permite duas conclusões: (i) o processo como um todo é capaz de imobilizar em certa quantidade o alumínio; pois os resíduos brutos que apresentam maiores quantidades desse elemento não liberaram maiores quantidades do mesmo, (ii) a liberação do alumínio no intervalo de concentração de 0,35 a 0,41 mg/L para todos os resíduos tratados; independente das quantidades no material bruto, pode estar sendo originada não do resíduo em si, mas dos materiais usados no processo. Isto porque para o solubilizado do resíduo têxtil 1, bruto, o Al não foi detectado, mas ainda assim, ele foi encontrado na forma tratada, com valores próximos aos dos outros resíduos (tabela 22).

Além da evidência acima, foi realizado um estudo com uma lajota comercial, nos mesmos padrões dos produzidos no processo de tratamento. Os resultados do teste de solubilização para a matriz comercial mostraram que também houve a liberação de alumínio (e também de bário), sendo que inclusive os valores encontraram-se acima do máximo permitido para que fosse considerado classe II B, sendo, portanto classificado como classe II A – não perigoso-não inerte.

Para o resíduo galvânico tratado, embora ele tenha tido a mesma classificação que o resíduo na forma pré-tratada, classe II A; pode-se afirmar que o processo de tratamento demonstrou ser eficiente no aprisionamento do cromo total, já que no solubilizado da forma pré-tratada ele estava presente na concentração de 0,20 mg/L na forma tratada não foi detectado (tabela 8). Mesmo considerando o efeito da diluição do processo, se considerarmos que o resíduo pré-tratado contribui com aproximadamente 30% da massa total do resíduo tratado, o valor esperado se

somente a diluição estivesse presente seria de 30% o valor de 0,20 mg/L, ou seja, 0,06mg/L, valor esse acima do limite de detecção (0,02mg/L). Assim, ainda num primeiro momento, fica impossível afirmar se a imobilização do cromo foi resultado de um mecanismo químico ou físico de aprisionamento.

Alguns autores consideram que o cimento é capaz de aprisionar fisicamente elementos como As, Cr, Ni, Cu e Zn em seu ambiente alcalino, na forma de hidróxidos e carbonatos (AMITAVA *et al*, 1992).

Apesar da imobilização, os estudos de Cote (1986), indicaram que a lixiviação a partir de ligantes S/E não pode ser explicada com base nas características de solubilidade dos hidróxidos simples de metais pesados envolvidos. As concentrações observadas da lixiviação de sais de metais solidificados são tanto maiores como menores do que as esperadas para os hidróxidos puros e variam com a natureza do metal e o com o pH.

Amitava *et al* (1992), estudando resíduos sintéticos de metais pesados, tratados por S/E, verificou por meio de difração de Raios-x que os principais produtos identificados eram o hidróxido de cálcio, a etringita e uma variedade de aluminatos de cálcio hidratado, todos característicos das fases encontradas comumente no cimento Portland.

A eficiência da estabilização e solidificação para um tratamento permanente de resíduos perigosos, depende da maneira em que o resíduo está presente no material ligante, no caso, o cimento. Existem duas possibilidades extremas: imobilização física, quando a espécie química permanece inalterada e o resíduo fica protegido da percolação pela água devido a uma camada do ligante, ou imobilização química, quando o resíduo reage com o ligante para formar novas fases estáveis. Se o contaminante estiver quimicamente imobilizado em novas fases, então a estabilidade dessas fases em diferentes ambientes deve ser conhecida, a fim de prever o seu comportamento a longo prazo. A formação de fases pouco estáveis pode levar a mudança de fases a longo prazo, o que pode fazer mais elementos do resíduo disponíveis para a lixiviação. Ao contrário disso, se a imobilização é física, a distribuição do resíduo e o grau de encapsulação irá controlar a lixiviação. Na prática, ambos os mecanismos são esperados, mas em intensidades diferentes num processo S/E particular.

Em grande parte dos estudos de identificação dos componentes metálicos formados durante o tratamento por S/E com cimento, apresentados na literatura, as espécies metálicas não são originárias de resíduos reais e sim adicionadas ao cimento em forma de uma solução aquosa diluída de sais metálicos. Como o meio é livre de vários interferentes existentes no resíduo real, é razoável concluir que tal ambiente é bastante similar ao da solidificação do cimento puro, por exemplo, em relação a composição aquosa do poro, onde o pH é em geral acima de 13. Em tais condições, tem sido mostrado que a maioria dos íons de metais pesados forma precipitados na superfície, freqüentemente na forma de sais de Ca, tais como $\text{CaCd}(\text{OH})_4$, a partir do Cd (II) (MOLLAH *et al.*, 1992 b) e $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a partir do Zn (II). Uma exceção notável é o Cr (III) para o qual existe evidência direta de que o íon metálico se incorpora na estrutura CSH (AMITAVA *et al.*, 1992).

No presente trabalho, entretanto, os cátions metálicos já estavam presentes num lodo real, ao qual foi adicionado cal no pré-tratamento, para somente depois ser tratado com cimento. Não é possível afirmar se o meio, embora evidentemente alcalino, forneça as mesmas condições que os estudos citados antes. Certamente que a precipitação de hidróxidos dos metais pode ser esperada durante a formação do lodo.

O resíduo pré-tratado seco, obtido no presente trabalho, é uma mistura muito complexa, e os metais podem estar presentes como hidróxidos não cristalinos, na forma de gel, ou como sais não estequiométricos com mais de um íon metálico na mesma rede cristalina; ou então como sais complexos com mais de um ânion ou mesmo como soluções sólidas. Curiosamente, nenhum dos trabalhos publicados (onde foram usados sais solúveis) levou em consideração a adição de um agente coagulante/floculante, sabendo-se que estes agentes interferem na estabilidade das cargas de cátions e ânions. É fato conhecido que todas essas possibilidades tornam a identificação por difração de raio-x bastante difícil (AMITAVA *et al.*, 1992).

Essa evidente complexidade na identificação das espécies é a principal justificativa pelo qual o presente trabalho não enfatizou esse objetivo, e se limitou em evidenciar a ocorrência dos mecanismos de imobilização de contaminantes presentes em um resíduo real, e verificar a eficiência do processo estudado como um todo.

A comparação entre os valores de concentração do resíduo tratado com os do resíduo não tratado, feito com os resultados dos testes de lixiviação e de

solubilização é uma metodologia que tem sido adotada para diversas finalidades; entre elas, a avaliação da eficiência do processo de solidificação, a classificação da toxicidade do resíduo, a obtenção de informações que permitam conclusões sobre possíveis evidências de mecanismos de imobilização e assim por diante. Entretanto, qualquer outra metodologia adicional que se mostre eficiente para essas finalidades deve ser bem explorada.

Com base nisso, no presente trabalho, além da comparação direta, apresentada na parte A desse capítulo, também se realiza um estudo com base na comparação da composição química inorgânica da fração sólida dos materiais, utilizando, para isso, a espectrometria de emissão atômica para as análises. Como será visto na parte B, a seguir, é possível considerar que esse critério é capaz de fornecer indicações dos possíveis mecanismos de imobilização envolvidos no processo S/E utilizado.

Parte B - Avaliação da eficiência do processo sob o aspecto químico.

6.3 INDICATIVO DA OCORRÊNCIA DE MECANISMO DE IMOBILIZAÇÃO POR MEIO DOS RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DE Pb E Ca NA FRAÇÃO SÓLIDA DOS RESÍDUOS

6.3.1 Considerações gerais

A caracterização química da fração sólida dos resíduos brutos, apresentada na tabela 8, foi feita com base em metodologia amplamente utilizada para caracterização de amostras dessa natureza, e como mostram alguns trabalhos sobre a eficiência desse procedimento (HSIAU e LO, 1998), tal procedimento apresenta um bom desempenho.

No entanto a caracterização química do resíduo tratado sólido, oferece grandes dificuldades no que se refere ao preparo da amostra para análise (VALLS e VAZQUEZ, 2002; LI *et al*, 2001). Assim, para diminuir essas dificuldades, alguns autores sugerem a adaptação e a otimização dos métodos para melhorar a eficiência da extração dos metais a partir dessas amostras.

Li *et al* (2001) verificaram que devido a grande alcalinidade das amostras sólidas obtidas do processo S/E com cimento, houve a necessidade de alteração no método de extração seqüencial de Tessier para que o resultado pudesse apresentar um melhor rendimento de extração. O método original de Tessier (TESSIER, CAMPBELL e BISON, 1979) estabelece um procedimento de extração de metais a partir de sólidos, baseado em cinco etapas. Cada uma das etapas utiliza reagentes específicos, para extração seqüencial dos metais ligados em diferentes formas, respectivamente: (i) metais trocáveis; (ii) metais ligados a carbonatos ou adsorvidos, (iii) metais ligados a óxido de ferro ou de manganês, (iv) metais ligados a matéria orgânica ou a sulfeto (v) metais presentes na fração residual não extraídos das frações anteriores. Os reagentes específicos para extração dos metais em cada uma das cinco etapas anteriores são respectivamente: (i) solução de $MgCl_2$ 0,5 M em pH 7, numa proporção sólido:líquido igual a 1:8, com agitação contínua por 5 horas a temperatura ambiente; (ii) solução de acetato de sódio 1M em pH 5, uma proporção sólido:líquido igual a 1:8, com agitação contínua por 5 horas a temperatura ambiente (iii) Solução de $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ 0,04 M com 25% (v/v) de ácido acético, com pH inicial 2, e uma proporção sólido:líquido igual a 1:20, com agitação ocasional por 6 horas a 96°C, (iv) solução 30% de H_2O_2 , pH inicial 2 e proporção sólido:líquido de 1:20, com agitação ocasional, durante 6 horas, a 85°C, e depois extração com NH_4OAc 3,2 M com 20% (v/v) de HNO_3 com agitação contínua por 30 minutos e (v) digestão com HNO_3 concentrado e $HClO_4$ a 90-190°C por 18 horas.

Devido a grande alcalinidade das amostras processadas por S/E, Li *et al* (2001) modificaram a proporção sólido:líquido na segunda etapa da extração de Tessier de 1:8 para 1:60 e verificou que foi possível obter uma melhor eficiência de extração dos metais a partir da matriz.

Esse foi apenas um dos vários exemplos dos estudos que, reconhecendo a insuficiência dos métodos padronizados de extração existentes, procuram otimizar esses procedimentos visando uma extração mais eficiente e representativa das amostras sólidas em geral. Outros exemplos podem ser encontrados na literatura (ZEMBERYOVÁ, BARTEKOVÁ e HAGAROVÁ, 2006; KIM e MCBRIDGE, 2006; PEREZ-SANTANA *et al*, 2006).

A resistência à extração de metais, característica de certos tipos de amostras, como se percebe, é fato conhecido na literatura. Vandercasteele e Block (1997) comentam que para muitas amostras sólidas contendo quartzo, silicatos, diferentes

tipos de minerais e minérios, os procedimentos de preparo da amostra em via úmida são geralmente ineficientes, sendo o melhor nesses casos o preparo por meio da fusão. Valls e Vazquez (2002) afirmam em seu estudo com S/E de lodo que a totalidade dos metais pesados não é extraída com a mistura utilizada de HNO_3 e HCl , porque a matriz de silicato não é destruída.

Como no presente trabalho o objetivo não era a otimização de métodos de extração, e sim a avaliação da eficiência de um processo S/E e a verificação de evidências da ocorrência dos mecanismos de imobilização, tais procedimentos de otimização para caracterização da fração sólida não foram realizados. No lugar disso, a resistência a extração oferecida pelo material tratado, que a princípio denota uma limitação experimental para a sua caracterização, foi aqui utilizada como uma possibilidade de constituir uma ferramenta adicional para evidenciar a ocorrência de mecanismos de imobilização dos contaminantes, pela formação das fases minerais resistentes nas amostras tratadas. Para estudar essa possibilidade foi escolhido o metal chumbo, devido principalmente: (i) a sua grande relevância sob o aspecto ambiental; (ii) o fato desse elemento não ter sido encontrado na composição natural dos ingredientes utilizados no processo (ver APÊNDICE, e ainda (iii) por estar presente em quantidade significativa e na maioria dos resíduos brutos aqui estudados. Foi realizada também a quantificação do cálcio nos resíduos tratados por se tratar do elemento presente na grande maioria das estruturas químicas formadas durante as reações de hidratação do cimento.

Considerando que a matriz sólida resultante do processo de S/E com cimento, reconhecidamente leva a formação de várias fases minerais, principalmente de silicatos insolúveis, e considerando também que os contaminantes metálicos do resíduo não tratado, obrigatoriamente devem estar presentes na forma tratada, pois não são sujeitos a degradação, uma importante conclusão pode ser levantada. Se as quantidades de Pb nas amostras brutas e nas amostras tratadas, forem quantificadas corretamente, é de se esperar que caso esse metal esteja sujeito a mecanismos químicos ou físicos de imobilização no resíduo tratado, os resultados para os valores da concentração desse metal sejam menores. Se isso realmente acontecer, isso evidencia não só a ocorrência do mecanismo, como também assegura a sua grande eficiência, pois além de o resíduo tratado ter demonstrado resistência às soluções lixiviantes, estaria também demonstrando resistência aos

reagentes usados na abertura da amostra. As discussões para a verificação dessa hipótese são apresentadas nos itens a seguir.

6.3.2 Evidência dos mecanismos de imobilização do Pb

A tabela 5 apresentou a concentração de vários elementos para os resíduos brutos. A tabela 23 reproduz os resultados para as concentrações de chumbo nos resíduos brutos. Como se pode observar, dos cinco resíduos brutos estudados, quatro apresentaram o elemento chumbo em sua composição. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo, CETESB, em seu *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo* (CETESB, 2001), considera que o valor de referência para a concentração de chumbo no solo é de 17 mg/kg (ou 10 µg/L para águas subterrâneas). Com exceção do resíduo automotivo, os outros três resíduos que possuem chumbo em sua composição apresentam valores acima do valor de referência citado, o que indica a periculosidade desses materiais e desconsidera a hipótese de que possam ser depositados no solo sem um tratamento prévio.

Tabela 23 – Concentração de Pb na fração sólida dos resíduos brutos, em mg/kg

Metal	Galvânico	Metalúrgico	Têxtil 1	Têxtil 2	Automotivo
Chumbo (Pb)	300±9,1	35,2±4,1	56,5±4,8	ND 5	13,7±1,4

Fonte: Do próprio autor, 2007

Nas tabelas 17-20 foram apresentados os resultados obtidos para a concentração de Pb presentes nos resíduos sólidos pré-tratados e tratados. Para fins de comparação, as tabelas incluíram os resultados para a fração sólida dos resíduos brutos. Também foram incluídos nessas tabelas, 17-20, os valores teóricos esperados com base nos cálculos de diluição para o Pb, descrito em Materiais e Métodos. Os resultados mostraram que para todos os resíduos, tanto na forma pré-tratada como tratada, os valores da concentração de Pb são menores do que os valores teóricos esperados, caso o elemento estivesse sujeito apenas a diluição do

processo. Da mesma forma como para a diminuição observada nos resultados de lixiviação e solubilização mostrados na parte A, isto indica claramente que o metal está sujeito a um mecanismo de imobilização decorrente do processo de tratamento utilizado.

Com os dados dessas tabelas (17-20), é possível construir uma tabela mostrando o percentual de imobilização em massa, para cada resíduo. Esse valor é obtido da seguinte forma. Inicialmente se converte para percentual, o valor experimental encontrado comparando-o ao valor teórico que corresponde a 100%. O resultado corresponde ao percentual liberado e se subtrairmos esse valor de 100%, o resultado será o percentual imobilizado (tabela 24).

Tabela 24 – Percentual de imobilização do chumbo nas amostras pré-tratadas e tratadas

Resíduo	Percentual de imobilização de Pb (em massa)	
	Pré-tratado	Tratado
Resíduo galvânico	61%	≥98%
Resíduo metalúrgico	23%	≥ 85%
Resíduo têxtil 1	52%	≥ 92%
Resíduo automotivo	5%	≥ 70%

Fonte: Do próprio autor, 2007

Bishop (1988) demonstrou que o Pb era lixiviado em uma concentração muito menor do que era esperado com base na solubilidade do seu hidróxido. Essa hipótese também ficou evidenciada nos testes de lixiviação do presente trabalho, como foi visto na parte A. A explicação desse autor foi que possivelmente ocorreu uma forte complexação do Pb na matriz de cimento. Ortego *et al* (1989), pela realização de análises térmicas nos estudos com nitrato de chumbo adicionado ao cimento concluiu que o Pb estava presente principalmente na superfície, na forma de sulfato de chumbo ou suas várias formas básicas. No presente trabalho, entretanto, ao que tudo indica, o Pb não parece estar presente na superfície externa da matriz, pois se assim o fosse, teria sido extraído com facilidade. Como mostra a tabela 24, a diminuição na concentração do Pb deixa claro que ele sofreu algum mecanismo de imobilização efetivo na matriz de cimento. Possivelmente ele deve ter sofrido ou um mecanismo de aprisionamento físico, sendo envolvido pelas complexas redes de silicato de cálcio hidratado (CSH), ou mesmo alguma ligação química em regiões

específicas desse composto. Esta hipótese também é sustentada por Thevenin e Pera (1999) em seus estudos de imobilização de soluções aquosas de chumbo, com cimento Portland. Com base nos espectros de infravermelho, ele atribuiu o deslocamento da banda Si-O de 970 cm^{-1} para números de onda maiores, a um dos possíveis mecanismos:

Adição: $\text{C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-C-S-H}$

Substituição: $\text{C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-S-H} + \text{calcio}$

Precipitação de novos compostos: $\text{Pb} + \text{OH} + \text{Ca} + \text{SO}_4 \rightarrow \text{sais mistos}$

A imobilização do Pb pelo cimento também foi estudada por Bhatti (1987). Sua conclusão foi que o Pb foi imobilizado por meio de uma reação de adição ao CSH, como na equação mostrada acima. A estequiometria exata para o Pb-CSH ainda não é conhecida. Moulin (1999), utilizando espectroscopia de RMN de ^{29}Si e espectroscopia de absorção de raios-x, conseguiu demonstrar a presença de ligações Si-O-Pb em espécies CSH.

Badreddine *et al* (2004) utilizou a espectroscopia de RMN de ^{29}Si para verificar as fases CSH envolvendo metais traço em matrizes S/E. Ele concluiu que a presença predominante dessas fases, bem como as transformações estruturais que ela sofre, como o aumento na polimerização a medida que a composição do meio é alterada, é a causa principal pela capacidade de forte retenção de metais a longo prazo.

Para as amostras tratadas, ao que tudo indica a forte resistência à extração do Pb, como mostram os elevados valores de imobilização na tabela 24, parece ser uma evidência de que o mecanismo sofrido pelo Pb esteja realmente relacionado à sua incorporação às estruturas dos silicatos hidratados insolúveis. Para as amostras pré-tratadas, embora todas elas tenham demonstrado um bom desempenho nos testes de lixiviação, visto na parte A, não se pode concluir que o mecanismo de imobilização sofrido tenha sido o mesmo verificado para os resíduos tratados. A tabela 24 mostra, e era de se esperar, que os valores de imobilização para os resíduos pré-tratados são menores do que para os tratados. A característica principal da etapa do pré-tratamento é a estabilização dos metais contaminantes por meio da intensa elevação de pH obtida pela mistura da cal. Ainda assim, mesmo essa etapa do processo foi capaz de garantir uma considerável imobilização do Pb.

Diversos autores têm demonstrado a importância do uso da cal na diminuição da característica ácida de solos (GOULDING e BLAKE, 1998) e de resíduos (HSIAU e LO, 1998) para o aumento da imobilização de metais tóxicos decorrente da formação de compostos insolúveis como hidróxidos, carbonatos e sais mistos desses metais. Além disso, o uso da argila na etapa do pré-tratamento é um importante fator para também diminuir a mobilidade dos metais, seja pela formação de compostos pozolânicos semelhantes aos do cimento (MARIA e DIMITRIS, 2006), decorrentes de sua reação com a cal; ou seja, pela sua capacidade de retenção de metais, através das trocas iônicas, em suas redes de silicatos (YONG, MAHANED e WARKENTIN, 1992; CHEN *et al*, 2000; COLES e YONG, 2002).

Embora na etapa do pré-tratamento exista a possibilidade de formação dos compostos pozolânicos, como silicatos de cálcio hidratados, semelhantes aos formados no cimento; esse não deve estar sendo o mecanismo predominante de imobilização nessa etapa, até porque a composição característica da mistura, não é tão reativa como a da etapa de tratamento onde o cimento está presente. O item a seguir, ajuda a esclarecer mais a diferença dos mecanismos em cada etapa do processo.

6.3.3 Evidência da formação de fases minerais insolúveis

Embora as reações características do cimento, como hidratação, carbonatação, sejam bem conhecidas; não se tem conhecimento na literatura científica de que a verificação na diminuição das quantidades de cálcio, da forma como realizada para o Pb, no item 5.3.2, possa ser usada como um indicativo complementar para evidenciar a formação dos produtos responsáveis pela imobilização dos metais contaminantes. Como se sabe, a grande totalidade dos produtos das reações ocorridas tanto no cimento como na argila em presença de cal, têm o cálcio como elemento principal dos produtos formados, como exemplo: os sulfoaluminatos de cálcio hidratados, o hidróxido de cálcio, o carbonato de cálcio e os silicatos de cálcio.

A formação das fases minerais resistentes, na etapa do tratamento, típicas das reações do cimento, poderão dessa forma se refletir na diminuição da

concentração do cálcio, comparada ao resíduo bruto. O mesmo também é esperado, em menor escala, para a etapa do pré-tratamento, nesse caso, em decorrência das reações pozolânicas da argila com a cal, e da formação dos compostos básicos insolúveis.

Diferente do chumbo, o cálcio foi encontrado em todos os ingredientes utilizados no processo (tabela 25).

Tabela 25 - Concentração de cálcio, em mg/kg, presente nos materiais usados no processo

Parâmetro	Argila	Cal	Cimento	Areia
Ca	189	402452	333501	978

Fonte: Do próprio autor, 2007

Assim, além de levar em consideração a sua quantidade nos resíduos para se efetuar o cálculo da concentração teórica esperada para esse elemento, é preciso considerar as suas quantidades em cada ingrediente, na proporção em que esses ingredientes foram usados em cada etapa do processo (ver item 4).

Nas tabelas 20-23 são apresentados, juntamente com os resultados para a determinação do Pb, os valores obtidos para a concentração de Ca presentes nos resíduos sólidos brutos, pré-tratados e tratados. Também são incluídos os valores teóricos esperados, caso o resíduo estivesse sujeito apenas a diluição, sem a ocorrência de imobilização. Da mesma forma como para o Pb, os resultados obtidos para as concentrações experimentais de Ca, em todos os resíduos pré-tratados e tratados, estão de acordo com o esperado segundo as considerações anteriores; ou seja, são menores do que as concentrações teóricas, indicando assim, que esse elemento ficou efetivamente imobilizado, o que pode ser usado como indicativo da ocorrência da formação de fases minerais insolúveis.

Utilizando o mesmo procedimento realizado para as concentrações de chumbo, é possível com os dados das tabelas 17-20; calcular o percentual de imobilização do cálcio para cada resíduo (tabela 26).

Tabela 26 - Percentual de imobilização de Ca na fração sólida das amostras pré-tratadas e tratadas

	Pré-tratado	Tratado
Resíduo galvânico	21%	55%
Resíduo metalúrgico	24%	45%
Resíduo têxtil 1	33%	46%
Resíduo automotivo	31%	49

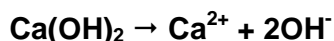
Fonte: Do próprio autor, 2007

Um fato interessante observado na tabela 26 é que o percentual de cálcio imobilizado em todas as amostras pré-tratadas encontra-se dentro de um intervalo constante entre 20 a 33 %, e para as amostras tratadas, entre 46 a 55 %.

Isto denota claramente as diferenças estruturais existentes em cada uma das duas etapas do processo.

Na etapa do pré-tratamento são esperadas a formação de compostos metálicos relativamente insolúveis, principalmente hidróxidos, carbonatos (CHRYSOCHOOU e DERMATAS, 2006) e sais complexos, alguns dos quais podem ser solubilizados na extração ácida. No entanto a fração percentual de cálcio resistente a extração, características das fases minerais típicas da outra etapa do processo, a do tratamento, mostra que também aqui essas fases podem estar sendo formadas. Sabe-se que a solubilidade da sílica (SiO_2) e da alumina (Al_2O_3) é aumentada em pH elevado. Como esses compostos fazem parte da composição da argila usada no pré-tratamento, a condição de pH elevado é atingida no momento da mistura da argila com a cal, na presença do resíduo. Assim nesse processo de pré-tratamento elas se tornam disponíveis para a reação com o Ca proveniente da cal, levando a formação de dois principais compostos com características cimentantes: (i) o silicato de cálcio hidratado (CSH) e (ii) o aluminato de cálcio hidratado (CAH).

Uma representação qualitativa simplificada da formação dessas fases (também chamadas de reações pozolânicas) é apresentada a seguir.



Como a quantidade de cal e de argila usada no pré-tratamento foi a mesma para todos os resíduos, presume-se que o percentual de imobilização de cálcio observado, na faixa de 20 a 33% (tabela 26) seja um forte indicativo de que as reações pozolânicas citadas anteriormente estejam acontecendo em todos os resíduos. Logicamente que os valores percentuais não são iguais, pois se trata de resíduos de naturezas diferentes, sendo evidente que sejam esperadas interferências nas reações, de acordo com cada tipo de resíduo.

Da mesma forma, para a etapa do processo denominada “tratamento”, pode-se observar que, independente do tipo de resíduo, também foi mantida uma faixa aproximada de valores, 46-55% (tabela 26) para o percentual de cálcio imobilizado.

Na etapa do tratamento, uma série de reações de hidratação do cimento, são responsáveis pelo consumo do cálcio para formar os compostos com características cimentantes. Essas reações incluem reações semelhantes às do pré-tratamento, e mais uma série de reações exclusivas do cimento, já que nesse, várias substâncias com maior reatividade estão presentes a espera da reação com a água. A maior quantidade e reatividade de substâncias disponíveis para reação no cimento pode ser uma explicação para o maior percentual de cálcio imobilizado na etapa do tratamento. No tratamento, uma quantidade maior de fases minerais insolúveis pode estar se formando, comparada as que foram formadas no pré-tratamento.

A hidratação do cimento Portland resulta na formação de múltiplas fases minerais, como afirma Violaine (2004), incluindo a portlandita (hidróxido de cálcio), os silicatos de cálcio hidratado (CSH), a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) e o monossulfato ($[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{OH}_6]_2(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Quando o dióxido de carbono está presente, a calcita (CaCO_3) também se forma. Estas fases são formadas na hidratação do cimento tanto na presença como na ausência dos metais contaminantes e desempenham o principal papel na imobilização desses metais (GOUGAR, SCHEETZ e ROY, 1996; ALBINO *et al*, 1996).

Dos resultados observados nos testes de solubilização e lixiviação, discutidos na parte A e dos resultados da determinação de Pb e Ca na fração sólida dos resíduos, discutidos na parte B, é possível afirmar que o processo de solidificação e estabilização utilizado neste trabalho; para os cinco tipos de resíduos industriais, se mostrou eficiente, tanto do ponto de vista legal, onde se verificou que todos os resíduos tratados puderam ser classificados de acordo com a norma como resíduos classe II A-não perigosos-não inertes (mas agora devido a elementos “não

pesados”); como do ponto de vista químico, onde se verificou que os mecanismos de imobilização envolvidos são mecanismos de imobilização efetivos e não se trata da simples obtenção de compostos metálicos insolúveis, formados em decorrência do pH elevado. A esses mecanismos se atribui a grande resistência ao ataque do ácido, no procedimento de preparo da amostra sólida para análise. Essa resistência por sua vez ficou demonstrada pela diminuição nos valores do elemento Pb, evidenciando assim o seu aprisionamento nas redes de silicatos de cálcio insolúveis.

A conversão dos componentes do cimento em silicatos e outros compostos insolúveis é fato conhecido, bem como a imobilização de diversas substâncias contaminantes em matrizes de cimento. No entanto, como comentado no item 9, a confirmação da ocorrência de mecanismos de imobilização efetivos, de contaminantes reais, não é tarefa fácil, já que muitos trabalhos utilizam resíduos simulados e “incompletos”. Da mesma forma, a avaliação da eficiência de um processo S/E, que explore minuciosamente aspectos como os cálculos de diluição e adição com base na caracterização de todos os componentes utilizados no processo; ao invés de se restringir a simples comparação direta entre os valores experimentais antes e depois do tratamento também é um trabalho extenso e delicado, do qual há grande carência na literatura. Os resultados e as discussões aqui apresentadas demonstraram constituir uma importante contribuição para suprir essas carências.

7 CONCLUSÕES

Esse trabalho mostrou que os cinco tipos de resíduos inorgânicos industriais perigosos puderam ser eficientemente tratados pelo processo de Solidificação e Estabilização (S/E) aqui estudado, apresentando melhoria em suas características físicas e aumento na sua capacidade de imobilização dos metais potencialmente tóxicos.

Um dos objetivos do processo S/E, melhorar as características físicas dos resíduos de difícil manejo, foi conquistado já na etapa de *pré-tratamento*, ou estabilização. Todos os resíduos obtidos nessa etapa, além da característica física melhorada, demonstraram um bom desempenho em imobilizar os metais tóxicos como Cd, Pb, Cr e Ni, permitindo que, do ponto de vista legal, esses resíduos pudessem ter a classificação de resíduo classe II A – não-perigoso – não-inerte.

Da mesma forma, os resíduos tratados (solidificados), apresentaram uma considerável capacidade de resistência a lixiviação, o que também permitiu classificá-los como resíduo classe II A – não-perigoso – não-inerte.

A classificação de “resíduo classe II B – não perigoso e inerte” embora fosse desejada, não foi conquistada com o presente processo de tratamento, principalmente devido ao valor da concentração de alumínio e bário acima do limite para que tal classificação fosse permitida. Foi demonstrado, entretanto, que submetendo aos testes de classificação apenas os materiais utilizados no processo, nem mesmo eles (cimento e cal, principalmente) puderam ter a classificação de “resíduo classe II B – não perigoso e inerte”; o que permitiu concluir que não se trata de ineficiência do processo S/E, e sim das concentrações muito elevadas dos elementos alumínio e bário em tais materiais.

Com base nos valores de pH dos resíduos brutos, pré-tratados e tratados, juntamente com as concentrações dos metais lixiviados em cada resíduo, e ainda, com o conhecimento das características do meio reacional de cada etapa do processo; foi possível obter conclusões a respeito dos mecanismos de imobilização dos metais nas amostras, os quais foram posteriormente confirmados nos estudos da fração sólida dos resíduos.

A caracterização da fração sólida dos resíduos brutos permitiu a verificação inicial da periculosidade dos mesmos, já que todos eles se classificaram como

classe I perigoso, por conterem elementos que conferem toxicidade ao resíduo, entre eles, chumbo, cádmio, cromo e níquel. Entretanto quando os mesmos foram submetidos aos testes de lixiviação, as classificações de quatro dos cinco resíduos foram mudadas para classe II A – não perigoso-não inerte, já que os lixiviados não apresentaram concentrações elevadas dos compostos tóxicos. Apenas um resíduo continuou tendo a classificação de perigoso, no teste de lixiviação. Essa aparente imobilização dos metais tóxicos nos quatro resíduos se deve ao fato de que os metais encontram-se em formas pouco solúveis, decorrente de algum processo de pré-tratamento a que foram submetidos nas indústrias de origem, geralmente a base de coagulantes e floculantes.

Com esse resultado foi possível concluir que não é seguro a utilização exclusiva dos testes de lixiviação e solubilização para a classificação da periculosidade do resíduo bruto, pois eles comprovadamente apresentaram a presença de metais tóxicos, que embora não tenham sido detectados em concentrações elevadas no teste de lixiviação, poderão apresentar comportamento diferente caso encontrem condições favoráveis como a exposição a céu aberto em aterros sanitários.

O mesmo procedimento de extração utilizado para as amostras sólidas brutas foi utilizado para as amostras pré-tratadas e tratadas (extração com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio). No entanto, como era previsto, os valores obtidos para a concentração dos metais não correspondia aos valores teóricos esperados com base nos cálculos, demonstrando assim uma limitação no método de extração. Foi verificada a possibilidade da aplicação dessa limitação como método para indicar a ocorrência de mecanismos de imobilização efetivos. Esse método se mostrou útil, pois permitiu relacionar os valores referentes à concentração de Ca e de Pb extraídos e os valores teóricos esperados, com a formação de fases minerais insolúveis e a ocorrência de mecanismos efetivos de imobilização do Pb.

Os resultados da caracterização da fração sólida do resíduo, juntamente com os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização permitiram concluir que o mecanismo de imobilização predominante para o resíduo tratado, é o da formação de silicatos insolúveis e conseqüente aprisionamento do chumbo nas redes desses silicatos de forma efetiva. Para o resíduo pré-tratado o mecanismo de imobilização não foi tão efetivo como para o resíduo tratado, o que ficou evidenciado a partir dos valores menores no percentual de imobilização observado. Ainda assim, para o

resíduo pré-tratado, ficou descartada a imobilização do chumbo com base apenas na formação de seu hidróxido simples na superfície. Outras possibilidades como a formação de sais insolúveis duplos de Pb e Ca, demonstraram ser as mais prováveis, bem como também a da formação de silicatos de cálcio, mas em menor escala.

A verificação de mecanismos de imobilização do Pb efetivos na matriz sólida obtida do tratamento dos resíduos, sugere que o presente processo de solidificação e estabilização é seguro o bastante para diminuir a periculosidade dos resíduos brutos estudados, de forma que os resíduos tratados se mostram ambientalmente compatíveis do ponto de vista legal, e do ponto de vista químico.

8 PERSPECTIVAS

O objetivo do trabalho foi a obtenção de um material sólido comprovadamente compatível com as exigências ambientais, adequado tanto para disposição de forma segura em aterros, como para reaproveitamento de forma moderada, como por exemplo, em áreas de calçamento residencial. Existe, portanto uma necessidade de estudos adicionais para que as aplicações da matriz em usos mais amplos da construção civil não estrutural, seja feita de forma segura e racional.

Verifica-se também a existência de um vasto campo de pesquisa utilizando diferentes e novos tipos de cimento, como o de baixo impacto ambiental, como agente ligante, e usando resíduos de outras naturezas com concentrações diferentes de poluentes. Existe a possibilidade de que a metodologia aqui empregada para avaliação dos mecanismos de imobilização, pode ter a sua aplicabilidade testada de forma mais abrangente nessas novas pesquisas.

Os estudos sobre otimização dos procedimentos de extração de metais nas amostras sólidas tratadas por S/E ainda são escassos, o que demonstra também uma necessidade e oportunidade de pesquisas adicionais nesse campo de estudo.

Espera-se que o presente trabalho, realizado sob o enfoque químico, possa contribuir com informações e idéias para o aperfeiçoamento e crescimento da importante área de gestão de resíduos sólidos perigosos.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABETRE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS - 2002. Disponível em: <<http://www.abetre.com.br>>. Acessado em novembro de 2007.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.157**. Aterros de resíduos perigosos. Critérios para projetos, construção e operação. Rio de Janeiro (RJ), 1987. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 12653**. Materiais pozolânicos - Especificações. Rio de Janeiro (RJ), 1992. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 9780**. Resistência à compressão – Método do ensaio. Rio de Janeiro, (RJ), 2002. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.004**. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro (RJ), 2004a. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro (RJ), 2004b. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro (RJ), 2004c. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

_____. **NBR 10.007**. Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro (RJ), 2004c. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ALBINO, V. *et al.* **Mater.** 51. 241-252. 1996.

AMITAVA, R. *et al.* Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation. **Environ. Sci. Technol.** 26. 1349-1353. 1992.

ANDRÉS, A. *et al.* Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/stabilization process of heavy metal sludges. **Journal of Hazardous Materials.** 57 155-168. 1998.

BADREDDINE, R. *et al.* Retention of trace metals by solidified/stabilized wastes: assessment of long-term metal release. **Environ. Sci. Technol.** 38, 1383-1398. 2004.

BAKKALOGLU, I. *et al.* Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption.

Wat. Sci. Tech., 38: 269-277. 1998.

BANSAL, O. P. Heavy metal pollution of soils and plants to sewage irrigation. India. **J. Environ. Hlth.**, 40: 51-57 1996.

Batchelor, B. Leaching Models: Theory and Applications. In: **Proceedings of the 2nd Annual Symposium Gulf Coast Hazardous Substances Research Center, Solidification? Stabilization Mechanisms And Applications**. February 15-16, 1990. Gulf Coast Hazardous Substance Research Center, Beaumont, Texas. 103-111.

BHATTY, M. S. Y. **Fixation of metallic ions in Portland cement, Superfund'87** – Proceedings of the 4th national conference on hazardous wastes and hazardous materials (PCA & D seial no. 1834), Washington DC, 1987, pp. 140-145.

BISHOP, P. L. Prediction of heavy metals leaching rates from stabilized/solidified hazardous wastes, in: **Proc. Of the 18th Mid-Atlantic industrial waste conf.**, College Park, 1986, Lancaster, Boardman Technomic, 237-252. 1986.

_____. The application of solidification/stabilization to waste materials. **J. Hazard. Mater.** 44. 103. 1995.

_____. Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. **Hazardous Waste an Hazardous Materials** 5 (2) 129-143. 1988.

BRINK, R. H. **Use of Waste Sulfate on Transpo'72 Parking Lot**. Federal Highway Admin., Washington, DC .1972.

BULLETIN ENVIRON. TECH. INFORMATION CENTER: 1(4) 1976.

CARTLEDGE, K. F. *et al.* Immobilization mechanisms in Solidification/Stabilization of Cd/Pb salts using Portland Cement fixing agents. **Environ. Sci. Technol.** 24, 867-873. 1990.

CATHERINE, N. M. *et al.* An evaluation of technologies for heavy metal remediation of dredged sediments. **J. Hazard. Mat.**, 85:145-163. 2001.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001.

CHEN, J., ANANDARAJAH, A., INYANG, H. Pore fluid properties and compressibility of kaolinite. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering** 126 (9), 798-807. 2000.

CHEN, J. *et al.* Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and**

Concrete Research 34, 1499-1519. 2004.

CHERYL, E. H. *et al.* Evaluating, the applicability of regulatory leaching tests for assessing the hazardous of Pb-contaminated soils. **J. Hazard. Mat. B** 120, 101-111. 2005.

CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. **J. Hazard. Mat.**, 136, 20-33. 2006.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. **Applied Clay Science**, 22, 39-45. 2002.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R. J., ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, **Adv. Cem. Based. Mater.** 3, 144-156. 1996.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

CONNER, J. R.; HOEFFNER, S. L. A critical review of stabilization/solidification technology. **Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.** 28(4), 397-462, 1998a.

_____. The History of Stabilization/ Solidification Technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 28(4), 325-96, 1998b.

COTE, P. **Contaminant leaching from cement-based waste forms under acidic conditions**. PhD. Dissertation, McMaster University, Hamilton, ON, Canada, 1986.

DAVIS, J. A.; KENT, D. B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. **Rev. Mineral.** 23:177-260 (1990).

ELRASHID, M. A. *et al.* Chemical Equilibria of Selenium in Soils: A Theoretical Development. **Soil Science**, 144 (2): 141-152. 1987.

EPA. Environmental Protection Agency. Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Waste. EPA/540/2-86/001. **Hazardous Waste Engineering Research Laboratory**, Cincinnati, Ohio. 1986.

_____. Onsite Engineering Report for Waterways Experiment Station for K061, **U.S. E.P.A.**, Washington, DC. 1988.

_____. Solidification/Stabilization and its application to waste materials. **Technical Resource Document**. EPA/513/R-93/012. 1993.

_____. **Treatment Technologies for Site Cleanup**: Annual Status Report, 10th edition. 2001.

_____. **US EPA SW / 846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste Physycal/Chemical Methods**. vol 1. rev. 3, 1996.

FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. Solubility product of metal oxides, metal hydroxides and metal salts in aqueous solution. **Pure Appl. Chem.** 1963, 6, 130-1999.

FITCH, J. R.; CHEESEMAN, C. R. Characterization of environmentally exposed cement-based stabilized/solidified industrial waste. **J. Hazard. Mat. A.** 101, 239-255. 2003.

GLASSER, F. P. Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilisation. **J. Hazard. Mat.** 52 (1997) 151-170.

GOUGAR, M. L. D.; SCHEETZ, B. E.; ROY, D. M. CSH Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. **Waste Manage.** 16, 295-303. 1996.

GOULDING, K. W. T.; BLAKE, L. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. **Agriculture, Ecosystems and Environment** 67, 135-144. 1998.

HALIM, C. E. *et al.* Comparison between acetic acid and landfill leachates for the leaching of Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) from cementitious wastes. **Environ. Sci. Technol.** 38, 3977-3983. 2004.

HANSEN, J. The delicate architecture of cement. **Science** 3(10): 48-55.1982.

HOHBERG, I. *et al.* Development of leaching protocol for concrete. **Waste Manage.** 20, 177-184. 2000.

HSIAU, P. C.; LO, S. L Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges. **J. Hazard. Mat.** 58 (1998) 73-82.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS. IBGE – BRASIL - 2002. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acessado em outubro/2006.

KAEWSARN, P.; YU, Q. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. **Environmental pollution**, 112: 209-213 (2001).

KANTRO, D. L. *et al.* “Development of Surface in the Hydration of Calcium Silicates. Extraction of Investigations of Earlier and Later Stages of Hydration.” **J. Phys.**

Chem., 151 (66): 1804-1809. 1962.

KIM, B.; McBRIDGE, B. M. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. **Environmental Pollution** 144, 475-482. 2006.

LAKE, D. L.; KIRK, P. W. W.; LESTER, J. N. **J. Environ. Qual.** 13. 175. 1984.

LI, X. D. *et al.* Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **J. Hazard. Mat.** A2 215-230. 2001.

LORA, E. L. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte.** Brasília/DF: ANEEL, 2000.

MARIA, C.; DIMITRIS, D.; Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study. **Journal of Hazardous Materials** 136 (2006) 20-33.

MEANS, J. *et al.* **Summary report on review and analysis of treatability data involving solidification/stabilization of soils:** literature review. Prepared by Battelle for Risk Reduction Engineering Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency. 1991.

MEHTA, P. K. **Concrete:** structure, properties and materials. Englewood cliffs: Prentice-Hall, 1986.

MERIAN, E. **Metals and their compounds in the environment:** occurrence, analysis and biological relevance. VCH, Weinheim. p. 1373. 1991.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems – Portland types V and IP with zinc. **J. Environ. Sci. Health** A27 (6) 1503-1519. 1992a.

MOLLAH; TSAI, Y. N.; COCKE, D. L. An FTIR investigation of cement-based solidification/stabilization systems doped with cadmium. **J. Environ. Sci. Health** A27 (5) 1213-1227. 1992b.

MOULIN, I. *et al.* **Langmuir** 15. 2829-2835. 1999.

ORTEGO, D. J. *et al.* Solidification of hazardous substances: A TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. **J. Environ Sc Health** A24 (6) (1989) 589-602.

PARK, C. K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. **Cement and Concrete Research.** 30

(2000) 429-435.

PEREZ-SANTANA, S. *et al.* Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere*. (*In press*: Doi: 10.1016/j.chemosphere. 2006.08.018.) 2006.

Sánchez, F. *et al.* Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead. **Chemical Engineering Science**, 55 2000 113-128.

SASS, B. M.; RAI, D. Solubility of Amorphous Chromium (III)-Iron (III) Hydroxide Solid Solutions. **Inorganic Chemistry**, 26: 2228-2232. 1987.

SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 34, 391-417 (2004).

SHIVELEY, W. *et al.* **Water Pollut. Control Fed.** 58. 234. 1986.

SUGIYAMA, D.; FUJITA, T. A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research** 36, 227-237. 2006.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.** 51. 844 .1979.

THEVENIN, G.; PERA, J. Interactions between lead and different binders. **Cement and Concrete Research**, 29, (1999) 1605-1610.

VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. Leaching properties os stabilized/solidified cement-admixtures-sewage sludges systems. **Waste Manag.** 22 (2002) 37-45.

VAN DER SLOOT, H. A.; DE GROOT, G. J.; WIJKSTRA, J. "Leaching Characteristics of Construction Materials and Stabilization Products Containing Waste Materials." In: CÔTÉ, P. L.; GILLIAM, T. M. **Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes**. ASTM STP 1033. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania. 1989.

VANDERCASTEELE, C.; BLOCK C. B. **Modern methods for trace element determination**. John Wiley and Sons. 1997.

VIOLAINE, M. *et al.* Compositional changes in cement-stabilized waste during leach tests-comparison of SEM/EDX data with predictions from geochemical speciation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, 280, 465-477, 2004.

VOGEL, A. I. **Análise inorgânica quantitativa**. 5^a. ed. 1992.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. **Bioresource Technology**, 78: 243 – 249 (2001).

YETIS, U. *et al.* Heavy Metal biosorption by White-Rot Fungi. **Wat. Sci. Tech.**, 38: 323-330 (1998).

YONG, R. N.; MAHANED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier: New York, 1992.

Yousuf, M. *et al.* **Waste Management**, Vol. 15, 2, 137-148. 1995.

YU, P. *et al.* Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. **J. Am. Ceram. Soc.** 82 (3) 742-748. 1999.

ZEMBERYOVÁ, M.; BARTEKOVÁ, J.; HAGAROVÁ, I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. **Talanta** 70. 973-978. 2006.

10 APÊNDICE

10.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS USADOS NO PROCESSO S/E- CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA E DOS EXTRATOS LÍQUIDOS OBTIDOS DOS TESTES DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Tabela 27 – Caracterização da cal usada no processo

Parâmetro analisado	Composição do sólido	Composição do lixiviado	Composição do solubilizado
Alumínio (Al)	956 mg/kg		0,10 mg/L
Antimônio (Sb)	ND 5mg/kg		
Arsênio (As)	5,02 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Bário (Ba)	37,5 mg/kg	1,54 mg/L	5,40 mg/L
Berílio (Be)	ND 1mg/kg		
Cádmio (Cd)	ND 0,5 mg/kg	ND 0,005mg/L	ND 0,005 mg/L
Cálcio (Ca)	402452 mg/kg		
Chumbo (Pb)	ND 5 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Cianetos reativos (como HCN)	ND 0,15 mg/kg		
Cianetos totais (CN)	ND 0,1 mg/kg		
Cobalto (Co)	ND 5 mg/kg		
Cobre (Cu)	ND 5 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Cromo total (Cr)	1,00 mg/kg	ND 0,02 mg/L	ND 0,02 mg/L
Dureza total (Como CaCO ₃)			1610,6 mg/L
Ferro (Fe)	579 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Fluoretos (F ⁻)	29,1 mg/kg	1,5 mg/L	2,3 mg/L
Manganês (Mn)	74,4 mg/kg		ND 0,005 mg/L
Mercurio (Hg)	ND 1mg/kg	ND 0,001 mg/L	ND 0,001 mg/L
Molibdênio (Mo)	ND 10,0 mg/kg		
Níquel (Ni)	5,07 mg/kg		
Prata (Ag)		ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
pH	12,6	Inic 12,6 Final 12,7	12,7
Potássio (K)	577 mg/kg		
Selênio	ND 5 mg/kg	ND 0,05mg/L	ND 0,01 mg/L
Silício (Si)	6743 mg/kg		
Sódio (Na)	453 mg/kg		67,5 mg/L
Sulfetos reativos (como H ₂ S)	ND 22mg/kg		
Tálio (Ti)	ND10 mg/kg		
Vanádio (V)	13,3 mg/kg		
Zinco (Zn)	ND 5 mg/kg		0,01 mg/L

Fonte: Do próprio autor, 2007

Tabela 28 – Caracterização da argila usada no processo

Parâmetro analisado	Composição do sólido	Composição do lixiviado	Composição do solubilizado
Alumínio (Al)	21248 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Antimônio (Sb)	ND 5mg/kg		
Arsênio (As)	5,82 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Bário (Ba)	147 mg/kg	ND 0,01 mg/L	ND 0,01 mg/L
Berílio (Be)	ND 1mg/kg		
Cádmio (Cd)	ND0,5 mg/kg	ND 0,005mg/L	ND 0,005 mg/L
Cálcio (Ca)	189mg/kg		
Chumbo (Pb)	ND 5 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Cianetos reativos (como HCN)	ND 0,15 mg/kg		
Cianetos totais (CN)	ND 0,1 mg/kg		
Cobalto (Co)	10,6 mg/kg		
Cobre (Cu)	8,29 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Cromo total (Cr)	60,4 mg/kg	ND 0,02 mg/L	ND 0,02 mg/L
Dureza total (Como CaCO ₃)			1,4 mg/L
Ferro (Fe)	25412 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Fluoretos (F ⁻)	ND 2,5 mg/kg	ND 0,1 mg/L	ND 0,1 mg/L
Manganês (Mn)	153 mg/kg		ND 0,005 mg/L
Merúrio (Hg)	ND 1mg/kg	ND 0,001 mg/L	ND 0,001 mg/L
Molibdênio (Mo)	ND 10 mg/kg		
Níquel (Ni)	13,3 mg/kg		
Prata (Ag)		ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
pH	5,5	Inic 4,8 Final 4,9	5,0
Potássio (K)	147mg/kg		
Selênio	ND 5 mg/kg	ND 0,05mg/L	ND 0,01 mg/L
Silício (Si)	204929 mg/kg		
Sódio (Na)	101 mg/kg		2,4 mg/L
Sulfetos reativos (como H ₂ S)	ND 22mg/kg		
Tálio (Ti)	ND10 mg/kg		
Vanádio (V)	33,1 mg/kg		
Zinco (Zn)	17,1 mg/kg		0,02 mg/L

Fonte: Do próprio autor, 2007

Tabela 29 – Caracterização do cimento usado no processo

Parâmetro analisado	Composição do sólido	Composição do lixiviado	Composição do solubilizado
Alumínio (Al)	19072 mg/kg		0,05 mg/L
Antimônio (Sb)	ND 5mg/kg		
Arsênio (As)	7,46 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Bário (Ba)	182 mg/kg	1,08 mg/L	0,20 mg/L
Berílio (Be)	ND 1mg/kg		
Cádmio (Cd)	ND 0,5 mg/kg	ND 0,005mg/L	ND 0,005 mg/L
Cálcio (Ca)	333501 mg/kg		
Chumbo (Pb)	ND 0,05 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Cianetos reativos (como HCN)	ND 0,15 mg/kg		
Cianetos totais (CN)	ND 0,1 mg/kg		
Cobalto (Co)	8,75 mg/kg		
Cobre (Cu)	7,71 mg/kg		0,07 mg/L
Cromo total (Cr)	25,3 mg/kg	0,08 mg/L	0,39 mg/L
Dureza total (Como CaCO ₃)			2082,5 mg/L
Ferro (Fe)	17766 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Fluoretos (F ⁻)	25,1 mg/kg	1,0 mg/L	1,1 mg/L
Manganês (Mn)	201 mg/kg		ND 0,005 mg/L
Mercurio (Hg)	ND 1mg/kg	ND 0,001 mg/L	ND 0,001 mg/L
Molibdênio (Mo)	ND 10,0 mg/kg		
Níquel (Ni)	20,2 mg/kg		
Prata (Ag)		ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
pH	13	Inic 12,6 Final 12,7	12,6
Potássio (K)	4674 mg/kg		
Selênio	ND 5 mg/kg	ND 0,05mg/L	ND 0,01 mg/L
Silício (Si)	86366 mg/kg		
Sódio (Na)	791 mg/kg		131,0 mg/L
Sulfetos reativos (como H ₂ S)	ND 22mg/kg		
Tálio (Ti)	ND10 mg/kg		
Vanádio (V)	50,7 mg/kg		
Zinco (Zn)	24,9 mg/kg		0,04 mg/L

Fonte: Do próprio autor, 2007

Tabela 30 – Caracterização da areia usada no processo

Parâmetro analisado	Composição do sólido	Composição do lixiviado	Composição do solubilizado
Alumínio (Al)	3182 mg/kg		0,10 mg/L
Antimônio (Sb)	ND 5mg/kg		
Arsênio (As)	ND 5 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Bário (Ba)	38,9 mg/kg	0,05 mg/L	0,04 mg/L
Berílio (Be)	ND 1mg/kg		
Cádmio (Cd)	ND 0,5 mg/kg	ND 0,005mg/L	ND 0,005 mg/L
Cálcio (Ca)	978 mg/kg		
Chumbo (Pb)	ND 5 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Cianetos reativos (como HCN)	ND 0,15 mg/kg		
Cianetos totais (CN)	ND 0,1 mg/kg		
Cobalto (Co)	7,58 mg/kg		
Cobre (Cu)	ND 5 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Cromo total (Cr)	9,26 mg/kg	ND 0,02 mg/L	ND 0,02 mg/L
Dureza total (Como CaCO₃)			12,3 mg/L
Ferro (Fe)	5606 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Fluoretos (F⁻)	ND 2,5 mg/kg	ND 0,1 mg/L	ND 0,1 mg/L
Manganês (Mn)	348 mg/kg		0,394 mg/L
Mercúrio (Hg)	ND 1mg/kg	ND 0,001 mg/L	ND 0,001 mg/L
Molibdênio (Mo)	11,0 mg/kg		
Níquel (Ni)	4,27 mg/kg		
Prata (Ag)		ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
pH	5,2	Inic 5,2 Final 4,8	4,4
Potássio (K)	470mg/kg		
Selênio	ND 5 mg/kg	ND 0,05mg/L	ND 0,01 mg/L
Silício (Si)	369661 mg/kg		
Sódio (Na)	307 mg/kg		1,6 mg/L
Sulfetos reativos (como H₂S)	ND 22mg/kg		
Tálio (Tl)	ND10 mg/kg		
Vanádio (V)	10,0 mg/kg		
Zinco (Zn)	16,6 mg/kg		0,20 mg/L

Fonte: Do próprio autor, 2007

10.2 ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE UM BLOCO COMERCIAL

Tabela 31 – Caracterização de um bloco comercial

Parâmetro analisado	Composição do sólido	Composição do lixiviado	Composição do solubilizado
Alumínio (Al)	8271 mg/kg		0,22 mg/L
Arsênio (As)	ND mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Bário (Ba)	103 mg/kg	0,40 mg/L	1,02 mg/L
Cádmio (Cd)	ND 0,5 mg/kg	ND 0,005mg/L	ND 0,005 mg/L
Cálcio (Ca)	72556 mg/kg		
Chumbo (Pb)	ND 5 mg/kg	ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
Cobalto (Co)	7,26 mg/kg		
Cobre (Cu)	5,02 mg/kg		ND 0,05 mg/L
Cromo total (Cr)	11,7 mg/kg	0,02 mg/L	ND 0,02 mg/L
Dureza total (Como CaCO ₃)			1464 mg/L
Ferro (Fe)	12203mg/kg		ND 0,05 mg/L
Fluoretos (F ⁻)	7,1 mg/kg	1,8 mg/L	0,5 mg/L
Manganês (Mn)	481 mg/kg		ND 0,005 mg/L
Mercurio (Hg)	ND 1mg/kg	ND 0,001 mg/L	ND 0,001 mg/L
Molibdênio (Mo)	26,5 mg/kg		
Níquel (Ni)	7,70 mg/kg		
Prata (Ag)		ND 0,05 mg/L	ND 0,05 mg/L
pH	12,7	Inic 12,7 Final 10,4	12,6
Potássio (K)	1461mg/kg		
Selênio		ND 0,05mg/L	ND 0,01 mg/L
Silício (Si)	288917 mg/kg		
Sódio (Na)	727 mg/kg		55,5 mg/L
Sulfetos reativos (como H ₂ S)	ND 22mg/kg		
Tálio (Ti)			
Vanádio (V)	19,4 mg/kg		
Zinco (Zn)	27,2 mg/kg		ND mg/L

Fonte: Do próprio autor, 2007